

## Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales

Efectos energéticos y electrónicos de los  
estados magnéticos de la superficie  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$   
(0001) en la adsorción de  $\text{Au}_8$

TESIS

Que para obtener el grado Académico de  
Maestro en Ciencias e Ingeniería de Materiales

Presenta:

Fís. Arnulfo Montoya Moreno

Asesores:

Dr. Óscar Olvera Neria  
Dr. Víctor Daniel Domínguez Soria

Ciudad de México, 06 de Marzo del 2017





*DEDICO ESTE TRABAJO A:*

*Mi padre:*

*Fidencio Montoya Rosas, que me enseñó el valor digno del trabajo, del cual estaré eternamente agradecido, asimismo por el apoyo a lo largo de mi vida en las decisiones que he tomado. ¡Todo mi respeto y admiración para usted!*

*Mi madre:*

*Martiniana Moreno Pérez, por su cariño y el ejemplo de entrega a la tarea propuesta con el mejor de los gustos.*

*Mi familia:*

*Araceli Alvarado, Estefanía Montoya y Erick Lima, por ser la esencia que inspira mi camino, por su cariño, paciencia y amor.*

*Mis adoradas hermanas:*

*Francisca M. P., Eustolia M. P., Juana del Rosario y Diana Haydee. Gracias por su comprensión y oportuna ayuda en momentos de indecisión.*

*Mis hermanos:*

*Bernardo M. P., Eduardo M. I., Pascual M. P. y Hugo Alberto A. M., que en un saludo, una sonrisa y un consejo me entregaron su corazón entero. En días como el presente mi corazón extraña. Espero que el tiempo me permita verlos antes de cerrar mis ojos.*

*Mis amados abuelitos:*

*Gregoria Rosas de Montoya y Arnulfo Montoya López<sup>†</sup>  
Guadalupe Pérez de Moreno<sup>†</sup> y Pascual Moreno Iturbide<sup>†</sup>*

*Por su amor, consejos, paciencia y cariño en todas las etapas de mi vida.*



## *Agradecimientos*

*Agradecer antes que una obligación constituye una oportunidad. Afortunadamente siempre tengo mucho que agradecer, tengo grandes deudas familiares y de amistad, muchas de esas deudas son impagables y solo se corresponden con sincera gratitud desde lo más íntimo del corazón, por cada uno de los mensajes breves de apoyo.*

*Al Dr. Óscar Olvera Neria y al Dr. Víctor Daniel Domínguez Soria por la oportunidad y el apoyo que me brindaron para realizar este trabajo, y por su valiosa revisión del mismo.*

*A los integrantes del jurado, los Doctores: Julián Cruz Borbolla, Juan Salvador Arellano Peraza y José Manuel Vásquez Pérez, por sus valiosos comentarios y observaciones sobre este trabajo.*

*Al Área de Física Atómica Molecular Aplicada, (FAMA), los Dres.: Enrique Poulain, Luz María García, Alberto Rubio, Héctor Luna, María Guadalupe Hernández, Víctor Hugo Uc, y Gabriela del Valle, por todo el apoyo recibido. También agradezco a Jovita Palafox y a Erika Sánchez por su ayuda durante mi estancia en FAMA.*

*Al M. en C. Julio César González Torres, por ser mi mentor especial y el apoyo brindado para realizar este trabajo.*

*Al Dr. Alberto Rubio Ponce por la oportunidad, por la confianza y por mi formación.*

*Mis profesores:*

*Por su apoyo, consejos y amistad. Me encaminaron para uno de mis más grandes logros. Gracias por escucharme, por su tiempo y su paciencia.*

*Mi posgrado:*

*Solo él sabe el tiempo que me llevó el conquistarlo, aunque él me conquistó primero para no desistir al esfuerzo, un amor que llevaré en el fondo de mi corazón por siempre.*

*Mi Universidad:*

*La Universidad Autónoma Metropolitana – Unidad Azcapotzalco: en su espacio he vivido grandes momentos incommensurables e invaluable de mi vida. De la cual estaré eternamente orgulloso. Gracias por tantos y buenos momentos vividos en tus instalaciones, como: el trabajo, la educación y la formación académica recibida.*

*A mis compañeros y amigos del cubo FAMA: Ana Carmen, Miriam, Luis Antonio, Raúl, Fernando, Alfonso, Gustavo, Claudia, Liliana, Jessica, Nelly y Yareth, les estoy enormemente agradecido por toda su ayuda y el apoyo que me brindaron.*

*A CONACYT por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo y de mis estudios de maestría.*

*A mis incomparables amigos:*

*De los cuales soy muy afortunado, son tantos y no acabaría de nombrar, ellos lo saben de corazón. Por su ayuda, consejos y apoyo tanto en los buenos momentos como en malos tiempos. ¡Gracias por su amistad sincera e incondicional!*

*A mi gente:*

*Que me enseñó el sentido de la vida, con su amor y ejemplo me educaron con los más altos valores y principios. Agradezco el cariño y la solidaridad de mis hermanos, el afecto y el apoyo de mis amigos. A los amigos y a otros que no están aquí pero que siempre confiaron en mí en todo momento.*

*Por último y no por eso menos importante: "A la vida, porque siempre he sido afortunado, me brindó la oportunidad de conocer a tanta gente, en especial a los ausentes que ya no tendré la oportunidad de volver a ver, pero siempre, en donde quiera que me encuentre, llevaré su esencia en todo mi ser"*

## Contenido

Resumen.....	3
1. Introducción .....	5
1.1 Hematita ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) en volumen .....	5
1.2 Superficie de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001).....	8
1.3 Propiedades del oro (Au) .....	9
1.4 Características del Au soportado en $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001) .....	9
1.5 Dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ) en fase anatasa .....	9
2. Justificación .....	11
3. Hipótesis .....	12
4. Objetivos .....	12
General .....	12
Específicos .....	12
5. Antecedentes .....	13
6. Metodología .....	17
6.1 Caracterización de la $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en volumen .....	17
6.2 Caracterización de la superficie de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001) .....	19
6.3 Caracterización de cúmulos de Au <sub>8</sub> .....	19
6.4 Adsorción de Au <sub>8</sub> sobre $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001) y TiO <sub>2</sub> (101) anatasa .....	20
7. Resultados .....	21
7.1 $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en volumen .....	21
7.1.1 Análisis de los estados magnéticos en la celda primitiva romboédrica .....	21
7.1.2 Cálculo de la Densidad de Estados .....	29
7.1.3.1 Estado magnético AF + + - - .....	33
7.1.3.1.1 DOS asociado al estado magnético AF + + - - .....	36
7.1.4 Bandas de energía con PBE + U <sub>efe</sub> = 4.3 eV .....	41
7.2 Superficie de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001).....	44
7.2.1 Supercelda 1×1 con O expuestos de la superficie de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001) .....	48
7.2.1.1 PDOS con O expuestos de la superficie de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001) .....	50
7.2.2 Supercelda 1×1 de la superficie de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001) con Fe expuestos .....	52
7.2.2.1 PDOS con Fe expuestos de la superficie de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001).....	54

7.2.4 Supercelda 3×3 de la superficie de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001) .....	55
7.3 Cúmulos de Au <sub>8</sub> .....	58
7.4 Adsorción de Au <sub>8</sub> sobre la superficie de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001).....	63
8. Conclusiones .....	66
9. Apéndices.....	69
Apéndice A. Celda hexagonal y romboédrica .....	69
Apéndice B. Los estados magnéticos de la $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y su dependencia con el valor de $U_{efe}$ .....	71
Estado magnético AF + - - + .....	71
Estado magnético AF + - + - .....	73
Estado magnético FM .....	75
Estado magnético NM.....	77
Apéndice C. Adsorción de Au <sub>8</sub> sobre la superficie de TiO <sub>2</sub> (101) anatasa .....	80
10. Referencias.....	83

## Resumen

En este trabajo se estudió teóricamente el efecto energético y electrónico de los electrones desapareados de la superficie más estable de la hematita,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001), en la adsorción del cúmulo  $\text{Au}_8$  usando la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés). Estos electrones desapareados modifican el momento magnético ( $\bar{\mu}$ ), por lo tanto, se determinó la variación de la energía total para los diferentes estados magnéticos de la superficie. Se realizaron cálculos de espín polarizado considerando la magnetización generada por los electrones desapareados de Fe de la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001).

El estudio se realizó en cuatro etapas: En la primera, se estudiaron los estados magnéticos anti-ferromagnético (AF), Ferromagnético (FM) y el estado no magnético (NM) de la estructura primitiva romboédrica de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . En la segunda etapa se construyó un modelo de la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) usando una supercelda  $1 \times 1$  para los estados magnéticos AF y FM; posteriormente, se estudió al estado magnético más estable energéticamente de la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) pero usando una supercelda  $3 \times 3$ . Finalmente, se estudió la adsorción del cúmulo de  $\text{Au}_8$  más estable sobre las superficies de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) y la de  $\text{TiO}_2$  (101) en fase anatasa.

Los parámetros de red calculados de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en volumen, en la representación hexagonal, son:  $a = 5.420 \text{ \AA}$  y  $c = 13.772 \text{ \AA}$ . Se determinó la influencia de los estados magnéticos de los átomos de Fe sobre el volumen de la celda primitiva romboédrica. El estado magnético de menor energía es anti-ferromagnético (AF  $++--$ ) con un momento magnético de  $3.5 \mu_B$  por átomo de Fe. Debido a que la hematita presenta una fuerte correlación electrónica que la teoría DFT convencional no describe de manera adecuada, se utilizó el parámetro de Hubbard  $U$  que toma en cuenta las repulsiones adicionales presentes en los electrones  $d$  del Fe. Cuando se emplea el valor de  $U_{efe} = 4.3 \text{ eV}$ , la brecha de energía prohibida (gap) calculada con el método PBE +  $U$  es igual al valor experimental de  $2.0 \text{ eV}$  y el momento magnético es de  $4.2 \mu_B$ , el cual es similar al valor experimental de  $4.9 \mu_B$  por átomo de Fe. En consecuencia, se reproducen cualitativamente los espectros de fotoemisión y se cambia el carácter de las interacciones de la brecha de energía de estados Fe ( $d-d$ ) ( $U_{efe} = 0.0 \text{ eV}$ ) a estados O  $2p$  y Fe  $3d$  ( $U_{efe} > 2.0 \text{ eV}$ ).

Se determinó la energía superficial para el sistema  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) variando el número de capas con la finalidad de observar el punto en el que la energía superficial se estabiliza. Se utilizaron 12 capas y se garantizó que la estequiometría  $\text{Fe}/\text{O} = 2/3$  se mantiene. Con 12 capas se representa satisfactoriamente la superficie, se evita el reordenamiento de los átomos debido a interacciones espurias entre ambas superficies del slab y se estabiliza el momento magnético de los átomos de Fe. La supercelda  $1 \times 1$  con 16 Å de vacío contiene 20 átomos, 8 de Fe y 12 de O. Este modelo se usó para encontrar la superficie más estable de los estados magnético AF y FM de la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001). La estabilidad energética de la superficie también se probó variando los átomos expuestos en la superficie: Fe o  $\text{O}_3$ . El soporte de hematita puede ser descrito como capas apiladas secuencialmente en la dirección hexagonal y presenta una unidad repetitiva Fe- $\text{O}_3$ -Fe. El estado magnético de la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) más estable es AF + + - -, donde la superficie tiene átomos de Fe expuestos. A partir de estos resultados, se construyó un modelo de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) utilizando una supercelda  $3 \times 3$  con 16 Å de vacío y un estado AF. La celda usada contiene 180 átomos, 72 de Fe y 108 de O.

El cúmulo de  $\text{Au}_8$  más estable es plano y su estado fundamental es singlete. Debido a la alta simetría del  $\text{Au}_8$ , la carga electrónica se distribuye de manera uniforme en el cúmulo.

En la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001), representada por la supercelda  $3 \times 3$  asociada al estado magnético AF + + - -, se adsorbió el cúmulo de  $\text{Au}_8$  probando varios acercamientos hacia la superficie. La adsorción de  $\text{Au}_8$  sobre la superficie es exotérmica (-1.96 eV). Se presentó transferencia de carga desde los cúmulos de  $\text{Au}_8$  de 0.008e hacia la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001). Para comparar, también se adsorbió el  $\text{Au}_8$  sobre la superficie  $\text{TiO}_2$  (101) en fase anatasa.

Debido a que el  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  es un material que presenta alta correlación electrónica, se usó el método DFT +  $U$  implementado en el programa VASP5.4.1. El parámetro  $U$  considera la repulsión adicional de los electrones  $3d$  del Fe, también se utilizó el funcional de intercambio-correlación desarrollado por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE).



## 1. Introducción

Entre los principales problemas ambientales se encuentra la contaminación del aire y los efectos que produce en la salud. El aumento de la población ha provocado un incremento de las emisiones de contaminantes de manera incontrolable. Los automóviles se encuentran entre los principales emisores de contaminantes hacia la atmósfera, debido a que utilizan motores de combustión interna para obtener energía a través de la combustión de gasolina o diésel. Producto de la combustión, los motores a gasolina emiten óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), hidrocarburos sin quemar (HC) y monóxido de carbono (CO), los cuales son nocivos para la salud y la capa de ozono [1].

Unas de las alternativas para reducir los niveles de emisión de estos contaminantes es optimizar los convertidores catalíticos de tres vías (TWC, por sus siglas en inglés), constituidos de metales de transición (TM, por sus siglas en inglés). Los gases de desecho producidos por la combustión, al entrar en contacto con los TWC son oxidados o reducidos por el catalizador. En un mismo proceso, se reducen los  $\text{NO}_x$  a  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ , y simultáneamente, se oxida el CO a  $\text{CO}_2$ , y los hidrocarburos sin quemar a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , antes de ser emitidos a la atmósfera.

Los TWC son eficientes en la conversión de estos gases solo hasta que alcanzan temperaturas de 250-350 °C. En consecuencia, mientras el catalizador alcanza la temperatura de operación necesaria, los gases de combustión no son tratados y entre el 50 y 80 % de los gases liberados a la atmósfera son hidrocarburos sin quemar. La forma de mejorar los TWC y reducir los gases de desecho producto de la combustión de hidrocarburos es incrementar los sitios activos en la superficie catalítica. Los cúmulos de metales de transición de pocos átomos presentan buenos resultados en la eliminación de gases de desecho producto de la combustión, debido a que tienen un mayor número de sitios activos por masa o volumen respecto a el metal en volumen [2].

### ***1.1 Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) en volumen***

El óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) es uno de los componentes más abundantes en la Tierra. Existen diversos óxidos de hierro que difieren en su composición, estado de oxidación del hierro (Fe)

y en la estructura cristalina. Tienen aplicaciones como soportes catalíticos, semiconductores o dispositivos magnéticos y son empleados en áreas como la biomédica o la electroquímica [3-10]. Los óxidos de hierro también son útiles en la eliminación de contaminantes ambientales debido a su capacidad de adsorción [11-14].

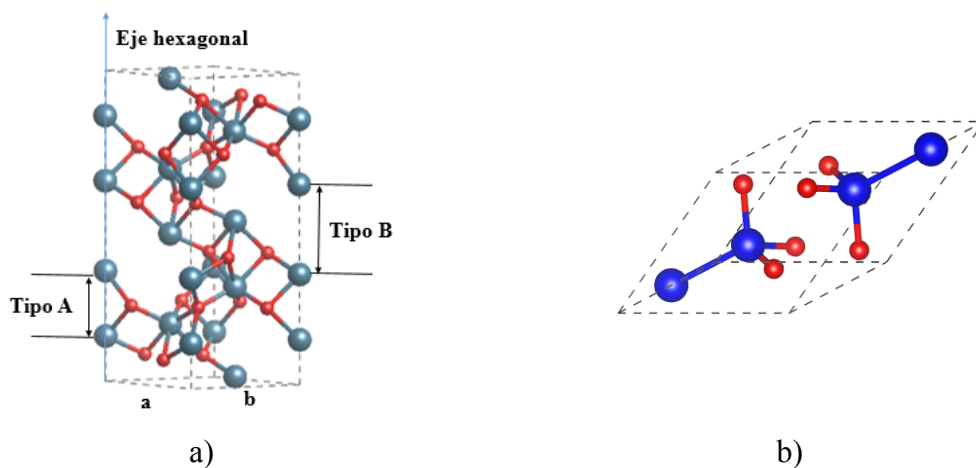
Entre los óxidos de hierro, se encuentra la hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). A temperatura ambiente la hematita presenta una estructura ascendente circular conocida como tipo corindón, ver Figura 1.1. El grupo espacial de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  es  $R\bar{3}c$  (núm. 167). Tiene una brecha de energía prohibida (gap) de 2.0 eV [15], por lo cual es considerado un semiconductor. La característica más destacada de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  es su comportamiento ferromagnético (FM), es decir, posee momento magnético ( $\vec{\mu}$ ), incluso en ausencia de un campo magnético externo [16, 17]. El momento magnético se obtiene a partir de la diferencia entre las poblaciones electrónicas con diferente espín. Además, el magnetismo puede mostrar una fuerte dependencia respecto al entorno geométrico de los átomos [18, 19].

La Figura 1.1 muestra la celda unitaria de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en su representación hexagonal y la celda primitiva en su representación romboédrica. En la celda unitaria hexagonal, los átomos de Fe tienen un entorno octaédrico equivalente (Figura 1.1.a). La celda unitaria hexagonal está formada por los vectores  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$ , además considera los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . Los ángulos  $\alpha$  y  $\beta$ , están definidos respecto a  $\vec{c}$ . El ángulo  $\beta$  respecto  $\vec{a}$  y  $\vec{b}$ , además de cumplir con los siguientes criterios:  $|\vec{a}| = |\vec{b}| \neq |\vec{c}|$  y los ángulos  $\alpha = \beta = 90^\circ$  y  $\gamma = 120^\circ$ . En el interior de la celda destacan octaedros constituidos por seis átomos de oxígeno (O) alrededor de un átomo de Fe.

En la celda unitaria hexagonal se observan dos tipos de distancia entre los átomos de Fe, una corta (Tipo A) y otra larga (Tipo B) a lo largo del eje hexagonal. Por debajo de 960 °K, los momentos magnéticos de los átomos de Fe internos (Tipo A) presentan una dirección distinta; es decir, son anti-ferromagnéticos (AF). Bajo las mismas condiciones de temperatura, la dirección de los momentos magnéticos de los átomos de Fe con distancias tipo B presentan la misma dirección, por lo cual son Ferromagnéticos (FM). La celda primitiva romboédrica de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  contiene diez átomos: 4 átomos de Fe y 6 átomos de O [20, 21].

Con el fin de encontrar los parámetros de red de la estructura de energía mínima se debe realizar una optimización de la geometría. Esto se consigue variando la relación  $c/a$  de la celda hexagonal, lo cual modifica el volumen y la forma de la celda unitaria [4, 22].

El oro (Au) soportado en  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  es uno de los convertidores comúnmente empleados en la oxidación de CO. Debido a que el soporte modifica la actividad catalítica de la fase activa a través de la promoción de cambios en la estructura electrónica, es fundamental caracterizar las propiedades catalíticas de los cúmulos de Au soportados en  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Considerando lo anterior, los soportes se clasifican como: reducibles y no reducibles. En los soportes reducibles como el  $\text{TiO}_2$  y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , el metal del óxido metálico puede cambiar su estado de oxidación. En los no reducibles el estado de oxidación del metal no cambia, como en los casos de  $\text{MgO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [15].



**Figura 1.1.** a) Celda unitaria en la representación hexagonal. b) Celda primitiva en la representación romboédrica de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Las esferas azules y rojas representan los átomos de Fe y O, respectivamente.

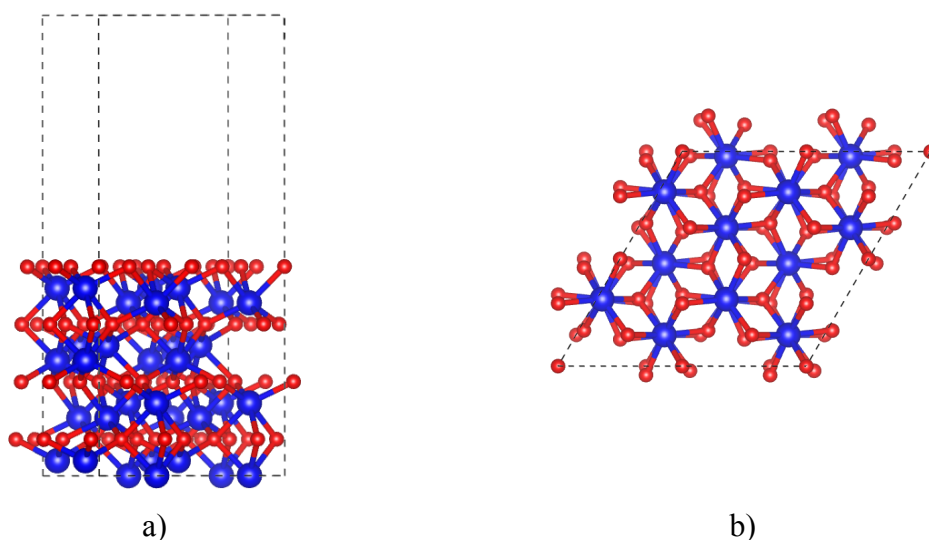
En este trabajo se eligió la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  debido a que el Fe presenta varios estados de oxidación, electrones desapareados y superficies energéticamente degeneradas lo que le confiere una riqueza como soporte, aunque su estudio teórico se vuelve complejo. En este sentido, la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en volumen se analizó como base preliminar para estudiar la superficie. De esta manera, el estudio del volumen inició con la optimización de geometría de la celda primitiva romboédrica de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  considerando diferentes soluciones magnéticas: AF, FM y No magnéticas. Posteriormente se determinó el volumen de energía mínima de cada estado

magnético usando la ecuación de estado de Vinet. El estudio continuó con el análisis electrónico de las soluciones por medio del cálculo de la densidad de estados total (DOS).

## 1.2 Superficie de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0001)

Para caracterizar la superficie más estable de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  es necesario determinar la energía superficial mediante la variación del número de capas hasta garantizar que la energía se estabilice o converja. De esta manera se asegura que la interacción entre la capa superior y la inferior sea despreciable [15]. La superficie más estable de la hematita es la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001), aunque existen otras direcciones muy cercanas en energía superficial. En este trabajo sólo se consideró la dirección (0001).

En la Figura 1.2 se muestran dos imágenes de la supercelda  $2\times 2$  de la superficie de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) con 12 capas, la primera con una vista lateral (a) y la segunda con una vista superior de la supercelda (b). Cuando se construye la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001), además del espesor de la superficie, es necesario considerar los átomos expuestos que interactúan con los cúmulos adsorbidos. La superficie con los oxígenos expuestos se presenta en la Figura 1.2 (a). En la Figura 1.2 (b) se observan los átomos que corresponden a las tres primeras capas de la superficie, éstos son los átomos del sistema que por su posición pueden interactuar en mayor medida con los átomos  $\text{Au}_8$  [4, 15, 22].



**Figura 1.2.** a) Supercelda de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001), se muestran 12 capas. b) Vista superior. Las esferas azules y rojas representan los átomos de Fe y O, respectivamente.

### ***1.3 Propiedades del oro (Au)***

El oro (Au) se encuentra en el grupo  $d^{10}$  y presenta una energía de ionización alta debido a que tiene un subnivel  $d$  completo, por lo que difícilmente reacciona. Es un metal de transición químicamente inerte y con actividad catalítica pobre cuando está en volumen. Se descubrió que en tamaños de partícula inferiores a 10 nm se vuelve activo para la oxidación de CO a bajas temperaturas [23]. Con diámetros de partícula entre 2 y 3 nm existe evidencia de una actividad catalítica muy alta, lo cual permite la oxidación parcial y la hidrogenación de HC y la reducción de óxidos de nitrógeno [24]. Las propiedades catalíticas también dependen del soporte y de las condiciones del soporte-cúmulo. Además, la velocidad de reacción se incrementa con diámetros de partículas de Au entre 2 a 3 nm [25].

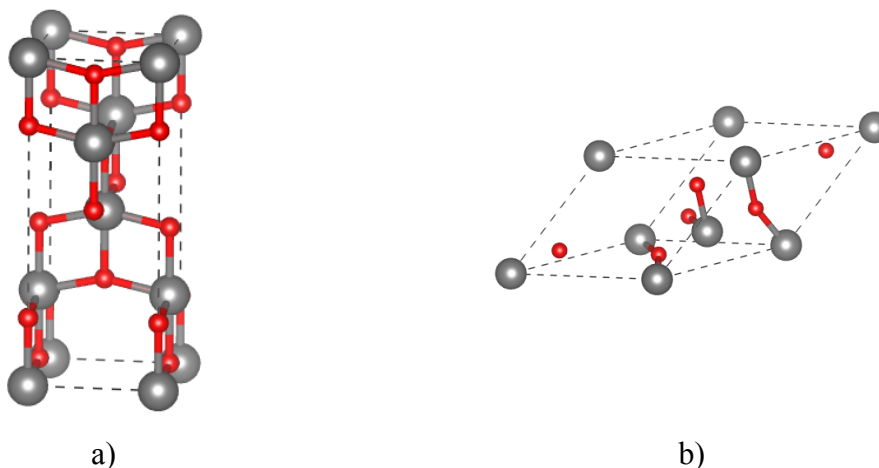
### ***1.4 Características del Au soportado en $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)***

Destacan los catalizadores de Au soportado en  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debido a las ventajas para eliminar el CO a bajas temperaturas. La combinación Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibe una actividad catalítica alta y se activa por la humedad de manera selectiva [23, 26]. Se ha demostrado que el Au puede dispersarse en una superficie aumentando la humectabilidad. A partir de cálculos teóricos entre la interacción del soporte de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con las nanopartículas de Au es posible determinar cuándo se dispersan y estabilizan las partículas, cómo influye el soporte en el estado de oxidación del Au, y la naturaleza geométrica de los sitios activos en la interfase Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [22, 27].

### ***1.5 Dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) en fase anatasa***

El dióxido de titanio TiO<sub>2</sub> es utilizado en la elaboración de diversos materiales, como por ejemplo los protectores solares, los pigmentos, los aditivos de pintura. También es ampliamente utilizado por su bajo costo y estabilidad química en la degradación fotocatalítica de contaminantes, la purificación de agua, y en las celdas fotovoltaicas. Se encuentra en la naturaleza en tres formas cristalinas: el rutilo, la anatasa y la brookita. Para el propósito de nuestro estudio sólo utilizaremos la fase anatasa, aprovechando sus propiedades superficiales y catalíticas. Presenta una estructura tetragonal centrada en el cuerpo,  $a = b = 3.782 \text{ \AA}$ ,  $c =$

9.502 Å [32-36], y una brecha de energía prohibida de 3.2 eV [37]. En la Figura 1.3 se muestran dos imágenes del  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa, la primera de una celda convencional y la segunda de una celda primitiva en su representación romboédrica.



**Figura 1.3.** a) Celda convencional del  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa. b) Celda primitiva en la representación romboédrica del  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa. La celda primitiva contiene seis átomos, mientras que la celda convencional contiene 12 átomos. Las esferas grises y rojas representan los átomos de Ti y O, respectivamente.

Los cálculos teóricos constituyen una posibilidad para conocer detalladamente los momentos magnéticos y la estructura electrónica del sistema  $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001), así como los cambios que se presentan al interactuar. Los métodos utilizados en química cuántica son una herramienta que complementa la información experimental. Entre estas herramientas, la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) [28, 29], ocupa un lugar preponderante, pues describe al sistema sólo en términos de la densidad electrónica. Las propiedades magnéticas de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ya han sido estudiadas empleando la DFT [16, 30, 31]. Además, los electrones del Fe en los orbitales  $3d$  están fuertemente correlacionados debido a las interacciones repulsivas de Coulomb ( $U$ ) [15, 21, 22, 30].

## 2. Justificación

La  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, es un material abundante y de bajo costo, además de que no representa un peligro para el medio ambiente pues no es tóxico. La eliminación de CO de las emisiones de los automóviles durante el arranque del motor se dificulta porque el convertidor catalítico sólo es eficiente hasta que se alcanza una temperatura entre 250 a 350 °C, sin embargo, los cúmulos de Au son activos catalíticamente a 0 °C. Particularmente se sabe que el cúmulo de Au<sub>8</sub> es el cúmulo más pequeño que presenta actividad catalítica en la oxidación de CO, por lo cual el sistema Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es utilizado para tal fin.

Además de la actividad catalítica del cúmulo, se sabe que la interfase del sistema proporciona sitios activos para la oxidación de CO, aunque no se tiene conocimiento preciso acerca de los momentos magnéticos ( $\bar{\mu}$ ) del Fe en la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001). Los métodos utilizados en química cuántica constituyen una herramienta que complementa la información experimental, entre estos la Teoría de Funcionales de la Densidad permite conocer detalladamente los momentos magnéticos del Fe y la estructura electrónica de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001).

### 3. Hipótesis

Los electrones desapareados del Fe del soporte de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) favorecen la formación de enlaces más fuertes entre el cúmulo de  $\text{Au}_8$  y el soporte, además de que modifican el estado de oxidación del  $\text{Au}_8$  mediante la transferencia de carga cúmulo-soporte.

### 4. Objetivos

#### *General*

- Estudiar las propiedades magnéticas de la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) y su efecto energético y electrónico sobre la adsorción del cúmulo de  $\text{Au}_8$ .

#### *Específicos*

- Determinar los estados magnéticos de la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) usando la Teoría de Funcionales de la Densidad.
- Caracterizar geométrica y electrónicamente los cúmulos de  $\text{Au}_8$  utilizando el funcional de intercambio-correlación de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE).
- Calcular la energía de adsorción  $\text{Au}_8$  sobre la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) considerando los procesos de transferencia de carga.



## 5. Antecedentes

La hematita es un material abundante, barato y estable. No es tóxico y tampoco peligroso para el medio ambiente. La tendencia actual en el desarrollo de nuevos materiales semiconductores propone la investigación de las propiedades intrínsecas y la respuesta del sistema al incorporar otros elementos [38, 39].

Muhammad N. Huda et al. [21] llevaron a cabo una investigación usando la DFT en la que estudiaron la estructura electrónica de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la densidad de estados total (DOS, por sus siglas en inglés) del Fe (3*d*). Doparon la hematita con los elementos: Sc, Ti, Cr, Mn y Ni. Encontraron que la incorporación de metales de transición (TM, por sus siglas en inglés) a la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene dos efectos: Los bordes de la banda de conducción (CB, por sus siglas en inglés) son modificados, por lo que la incorporación de los TM proporciona portadores de electrones, mejorando la conductividad eléctrica. La celda unitaria presenta cambios de volumen al incorporar algunos de estos TM.

G. Rollmann, et al. [16] estudiaron la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante la DFT empleando la aproximación de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés). Reportaron un estado fundamental AF en el volumen. Obtuvieron un momento magnético ( $\bar{\mu}$ ) promedio de 3.4  $\mu_B$  para los átomos de Fe contenidos en el volumen de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que está por debajo del valor experimental de 4.9  $\mu_B$ . Asimismo, calcularon una brecha de energía prohibida de 0.32 eV para la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en comparación con el valor experimental de 2.0 eV. Para corregir este valor realizaron cálculos DFT + *U*, donde el parámetro *U* toma en cuenta las interacciones de Coulomb repulsivas presentes en los electrones desapareados del Fe. Encontraron que al aumentar el valor de *U*, el gap y los momentos magnéticos aumentan [4]. Además, con un valor de *U* = 4.0 eV se consigue reproducir cualitativamente los espectros de fotoemisión, así como cambiar el carácter de las interacciones que se presentan cerca de la brecha de energía prohibida desde Fe(*d-d*) a estados O(*p*) y Fe (*d*).

Swati Chaudhury et al. [3] estudiaron con el método DFT la compresión de la estructura superficial en la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al adsorber fosfato para las plantas. Utilizaron el método FP-LAPW (Full Potential-Linearized Augmented Plane Waves) con el cual obtuvieron las estructuras y

las energías de diversos estados magnéticos del volumen de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . El estado magnético AF es el más estable. También estudiaron las superficies de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) con diferentes terminaciones (Fe, O y OH), siendo la terminada con OH la más estable. La estabilidad de las superficies de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  considerando su terminación sigue el siguiente orden:  $\text{OH} > \text{Fe} > \text{O}$ . Concluyeron que la adsorción del fosfato ocurre en la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) con terminación OH y no con los átomos de Fe. El enlace es a través del átomo de H del OH superficial. Revelando un mecanismo Fe-O-H-O-P de adsorción de fosfato en  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , distinto al mecanismo Fe-O-P. La energía de adsorción sugiere quimisorción en lugar de fisisorción de fosfato en la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Nelson Y. Dzade et al. [20] estudiaron la reactividad de la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en procesos de adsorción, disolución y crecimiento. Explicaron que la transferencia de electrones está ligada directamente a su estructura atómica. Utilizaron el método DFT para estudiar la adsorción de benceno en la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Mostraron que las geometrías de adsorción paralelas a la superficie son energéticamente más estables que las perpendiculares. Asimismo, la molécula de benceno interactúa con las superficies de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a través de la unión  $\pi$  en las geometrías de adsorción paralelas y mediante puentes de hidrógeno débiles en las geometrías perpendiculares. Concluyeron que las interacciones del tipo Van Der Waals desempeñan un papel importante en la estabilización de la molécula de benceno adsorbida. Finalmente, los análisis de las estructuras electrónicas revelaron que tras la adsorción del benceno se reduce considerablemente el gap y los momentos magnéticos de los átomos de Fe de la superficie.

Haruta fue de los primeros investigadores en reportar que el Au puede ser usado como catalizador [22]. Mediante el método de impregnación se obtienen tamaños de nanopartícula diferentes. Haruta menciona que el Au soportado no había sido utilizado como catalizador debido a que las superficies estaban contaminadas por iones de  $\text{Cl}^-$  o  $\text{Na}^+$ , lo cual inhibía la formación de partículas pequeñas pues estos iones desempeñan un papel de semilla de crecimiento. El Au en volumen es químicamente inerte y no presentaba actividad catalítica. Cuando las nanopartículas de Au son suficientemente pequeñas con diámetros por debajo de 10 nm son activas para muchas reacciones a bajas temperaturas. El comportamiento catalítico

del Au se define por tres factores principales: la estructura de la interfase cúmulo-soporte, el tipo de soporte y el tamaño de partícula. El primero de estos factores es el más importante debido a que el perímetro de las interfaces alrededor de las partículas de Au actúa como sitio activo. Los cúmulos de Au activos tienen una cantidad de átomos menor a 13. Se presentan dos estructuras posibles: un icosaedro y un cubo-octaedro. El icosaedro es activo, mientras que el cubo-octaedro es inactivo. Cuando se incrementa el número de átomos, la actividad catalítica disminuye o desaparece. Las partículas de Au alcanzan tamaños mayores a 30 nm. Esto se debe a que el punto de fusión del Au es de 1336 °K. Las propiedades de las nanopartículas cambian significativamente con su tamaño, por ejemplo, el punto de fusión de las partículas de Au con diámetros de 2 nm disminuye a un valor de 573 °K, por lo que tienden a coagularse.

Kiejna A. et al. [15] estudiaron teóricamente la estructura de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Reportaron que la dirección más estable es la (0001). Esta superficie se forma al separar las capas de Fe de las del O<sub>3</sub>. Las capas se apilan secuencialmente en volumen y presentan una unidad repetitiva Fe-O<sub>3</sub>-Fe. Encontraron que los parámetros de energía de corte y la densidad de la malla influyen al determinar la energía superficial. Concluyen que el sistema Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se enlaza fuertemente e induce cambios en la geometría de la superficie. Asimismo, reduce los momentos magnéticos ( $\bar{\mu}$ ) en los átomos de Fe del óxido.

Tomasz Pabisiak et al. [4] estudiaron algunas propiedades estructurales y electrónicas de las superficies de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) y magnetita (111). Utilizaron la DFT, además de la corrección de Hubbard  $U$  (DFT +  $U$ ). Sobre ambos óxidos se adsorbieron átomos de Fe. La energía de enlace del Fe disminuye con el aumento de cobertura, indicando interacciones repulsivas entre los átomos del Fe. En la superficie de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los sitios más estables para la adsorción del Fe son las terminaciones ricas en Fe. El sitio más estable en la superficie de la magnetita es el O. Las monocapas del Fe adsorbido modifican la estructura electrónica de las superficies de los óxidos; dependiendo de la terminación puede cambiar su carácter metálico a aislante y viceversa.



## 6. Metodología

En esta investigación se llevó a cabo el estudio teórico, con base en la DFT, de la influencia de los diferentes estados magnéticos de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la energía de adsorción del cúmulo de Au<sub>8</sub> más estable.

Para su realización se propusieron cuatro etapas: En la primera, se estudiaron los estados magnéticos AF, FM y NM de la estructura primitiva romboédrica de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Partiendo de la información generada para los estados magnéticos a nivel de volumen, en la segunda etapa se construyó un modelo de supercelda 1×1 para los estados magnéticos AF y FM; posteriormente se estudió al estado magnético más estable en una supercelda 3×3 con un vacío de 16 Å. En la tercera etapa, se obtuvieron los parámetros geométricos óptimos de los cúmulos de Au<sub>8</sub> y finalmente, se estudió la adsorción del cúmulo de Au<sub>8</sub> más estable sobre las superficies de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) y la de TiO<sub>2</sub> (101) en fase anatasa [37].

### 6.1 Caracterización de la $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en volumen

Se realizaron cálculos de espín polarizado para tomar en consideración la magnetización de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usando el programa VASP 5.4.1 [40]. Las funciones de base que incluye el programa VASP son ondas planas que se incorporan a través del método del proyector de onda aumentada (PAW, por sus siglas en inglés), el cual sólo incluye a las funciones de base los electrones de valencia seleccionados [41]. En la Tabla 6.1 se muestran los electrones de valencia de cada elemento utilizado.

**Tabla 6.1.** Electrones de valencia incorporados a través del proyector de onda aumentada (PAW) usados en el programa VASP 5.4.1.

Elemento	Electrones de carozo	Electrones de valencia
<b>O</b>	[He]	2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>
<b>Fe</b>	[Ar]	3d <sup>7</sup> 4s <sup>1</sup>
<b>Au</b>	[Xe] 4f <sup>14</sup>	6s <sup>1</sup> 5d <sup>10</sup>
<b>Ti</b>	[Ar]	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>

Para los cálculos del volumen de la celda primitiva romboédrica de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se consideraron los parámetros experimentales reportados por Pauling (*véase el apéndice A*). El

archivo de entrada de VASP con la geometría de la hematita en volumen se muestra a continuación:

```

5.013005268166 1.457082389802 1.457082389802
1.457082389802 5.013005268166 1.457082389802
1.457082389802 1.457082389802 5.013005268166

Fe O
6 4

0.355000000000 0.355000000000 0.355000000000
0.145000000000 0.145000000000 0.145000000000
0.645000000000 0.645000000000 0.645000000000
0.855000000000 0.855000000000 0.855000000000
0.542000000000 0.958000000000 0.250000000000
0.958000000000 0.250000000000 0.542000000000
0.750000000000 0.458000000000 0.042000000000
0.458000000000 0.042000000000 0.750000000000
0.250000000000 0.542000000000 0.958000000000
0.042000000000 0.750000000000 0.458000000000

```

Del conjunto de datos mostrado, los primeros tres renglones representan los componentes de los vectores de la celda primitiva romboédrica. El siguiente conjunto de renglones representa las coordenadas  $x$  y  $z$  internas de la celda correspondiente a la posición de los átomos; de estos, los primeros seis corresponden a los átomos de Fe y los cuatro restantes a los átomos de oxígeno.

Los pasos que se siguieron en la primera etapa de este estudio son:

- a) Se calculó la energía en la celda primitiva romboédrica de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para cada uno de los estados magnéticos, utilizando el funcional de intercambio-correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [30] implementado en el programa VASP 5.4.1.
- b) Se minimizó el volumen de la celda para cada solución magnética empleando las ecuaciones de estado de Vinet [43].
- c) Con el fin de verificar a partir de qué valor el momento magnético ( $\bar{\mu}$ ) se puede considerar constante, se calculó la variación del momento magnético respecto al volumen en cada estado magnético anti ferromagnético (AF), ferromagnético (FM) y no magnético (NM).

- d) Se caracterizó electrónicamente a la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a través de la densidad de estados total (DOS) para cada estado magnético de la celda primitiva romboédrica.
- e) Para considerar las repulsiones Coulómbicas omitidas con el método PBE, se repitieron los cálculos de los cuatro incisos anteriores empleando el ajuste del parámetro de Hubbard por medio de la metodología PBE +  $U$ .

## ***6.2 Caracterización de la superficie de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0001)***

Con la estructura óptima de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en volumen se generó el sistema  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001); los pasos que se siguieron para la consecución de esta etapa son:

- a) Por medio del cálculo de la energía superficial, considerando 16 Angstrom ( $\text{\AA}$ ) de vacío, se determinó el número de capas mínimo que representa al sistema.
- b) Se determinó el tamaño mínimo de la supercelda ( $3\times 3$ ) que garantiza que las celdas vecinas no interactúan en el proceso de adsorción del cúmulo de  $\text{Au}_8$ .
- c) Considerando la metodología PBE +  $U$ , se minimizó la energía de la estructura  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) para los estados magnéticos AF y FM.
- d) Se caracterizó electrónica y magnéticamente la estructura  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) a través de la DOS, el análisis de población electrónica y la variación del momento magnético de los átomos de Fe.

## ***6.3 Caracterización de cúmulos de $\text{Au}_8$***

El cúmulo de  $\text{Au}_8$  presenta diferentes isómeros, por lo cual primero se determinaron las probables estructuras del cúmulo. La minimización energética de éstas se realizó con el programa VASP 5.4.1 empleando el funcional PBE.

Los puntos que constituyen esta etapa son los siguientes:

- a) Se optimizaron 27 probables estructuras del cúmulo de  $\text{Au}_8$ .

- b) Con el propósito de identificar la estructura más estable del cúmulo se calcularon las energías de atomización.
- c) Por medio del cálculo de la DOS se caracterizó magnética y electrónicamente el cúmulo más estable.

#### ***6.4 Adsorción de $Au_8$ sobre $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0001) y $TiO_2$ (101) anatasa***

En esta cuarta etapa se realizaron cálculos para el estudio del sistema de  $Au_8/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) empleando la metodología PBE +  $U$ :

- a) Por medio de la minimización de energía del sistema, se determinó la energía de adsorción, la transferencia de carga  $Au_8$ -soporte y los sitios más probables de adsorción.
- b) Se caracterizó geométricamente la estructura del  $Au_8$  adsorbido en la superficie.
- c) Para determinar la influencia de los electrones desapareados del soporte, también se estudió la adsorción del  $Au_8$  sobre un sistema que no presenta estados magnéticos en la superficie; es decir, no hay electrones desapareados. Con este fin, se estudió la adsorción de  $Au_8$  sobre  $TiO_2$  (101) en fase anatasa.



## 7. Resultados

### 7.1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en volumen

Estudiar la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en volumen es fundamental para caracterizar la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001). La superficie posteriormente se utilizará para estudiar el sistema superficie-cúmulo, el cual proporciona sitios activos para la oxidación de CO. Sin embargo, no se tienen conocimientos precisos acerca de los efectos energéticos y electrónicos del Au y de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) [3, 22, 43].

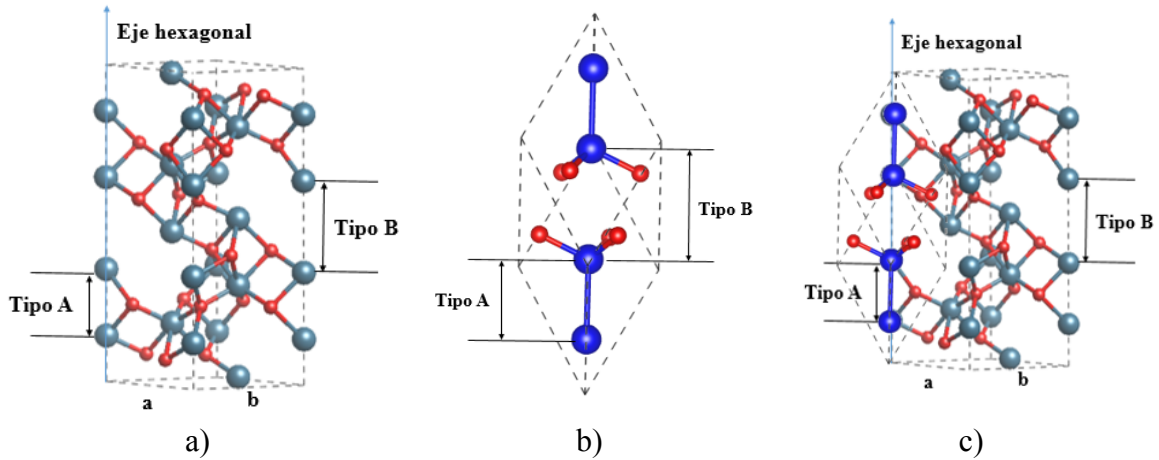
#### 7.1.1 Análisis de los estados magnéticos en la celda primitiva romboédrica

La celda unitaria de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en su representación hexagonal está formada por los vectores  $|\vec{a}| = |\vec{b}| \neq |\vec{c}|$  y los ángulos  $\alpha = \beta = 90^\circ$  y  $\gamma = 120^\circ$ , pertenece al grupo espacial  $R\bar{3}c$  (núm. 167). Al variar los parámetros  $c$  y/o  $a$  se modifica la altura y el grosor de la celda unitaria hexagonal. Sin embargo, en la celda romboédrica los tres vectores que la conforman son iguales,  $|\vec{a}| = |\vec{b}| = |\vec{c}|$ ; por lo que para modificar el volumen de la celda basta con modificar el parámetro de red. Además, el número de átomos necesario para representar la celda romboédrica es de diez, 4 de Fe y 6 de O, mientras que la celda hexagonal necesita 30 átomos, 12 de Fe y 18 de O. Por estas razones el estudio del volumen en esta investigación se llevó a cabo utilizando la celda primitiva romboédrica.

En ambas celdas los átomos de Fe se encuentran en un entorno octaédrico constituido por 6 átomos de oxígeno y en el centro un átomo de Fe. Los átomos de Fe presentan las mismas propiedades magnéticas y electrónicas en cada posición. En la Figura 7.1 se muestran tres imágenes de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ : en la primera se observa una celda unitaria hexagonal, en la segunda la celda romboédrica y la última contiene la celda romboédrica inscrita en la hexagonal. En la primera imagen se pueden distinguir dos tipos de distancias entre pares de átomos de Fe (Fe-Fe): la primera es una distancia corta entre átomos de hierro Fe-Fe denominada como tipo A, la segunda es la distancia mayor Fe-Fe denominada como tipo B. Ambas se

encuentran a lo largo del eje hexagonal. En la Figura 7.1 b se indican las distancias tipo A y B en la celda romboédrica. En la Figura 7.1 c se observan las distintas distancias entre átomos de Fe indicadas en la celda romboédrica inscrita en la celda hexagonal.

La primera consideración hecha en este estudio fue la determinación de los distintos estados magnéticos de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . En la Figura 7.2 se muestran las diversas configuraciones magnéticas de los átomos de Fe en los estados FM, AF + + - -, AF + - + -, y AF + - - +, representados en la celda primitiva romboédrica. En estos esquemas destacan las direcciones y los sentidos asociados a cada estado magnético a partir del momento magnético ( $\vec{\mu}$ ) característico de cada átomo de Fe.

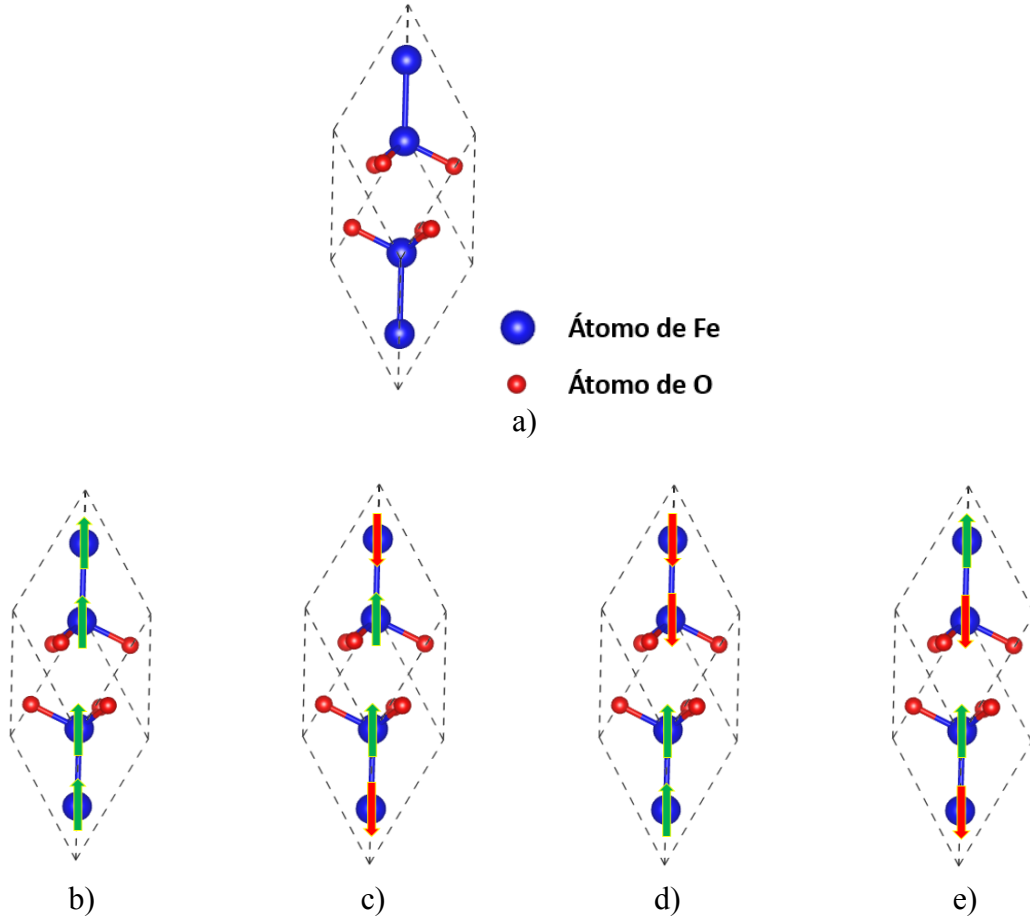


**Figura 7.1.** La hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). a) Celda unitaria hexagonal. b) Celda primitiva romboédrica. c) Celda primitiva romboédrica que genera la celda unitaria hexagonal. Las esferas azules y rojas representan los átomos de Fe y O, respectivamente.

Se empleó el funcional de intercambio y correlación propuesto por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) y con el fin de encontrar el parámetro de red óptimo, se realizaron las optimizaciones de la geometría de los iones manteniendo constante el volumen de la celda pero no su forma, posteriormente se modificó el factor de ponderación o escalamiento. A continuación, se presentan en la Tabla 7.1 los valores correspondientes a la energía de corte, puntos  $\mathbf{k}$  y tolerancia utilizados durante esta parte del estudio.

**Tabla 7.1** Parámetros de cálculo en VASP 5.4.1 [40].

Parámetro	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en volumen	Superficie de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)
Energía de corte	500 eV	500 eV
Precisión	Normal	Normal
Puntos K [44]	11×11×11 (Optimización)	5×5×1 (Optimización)
	21×21×21 (DOS)	7×7×1 (DOS)
Criterio de convergencia en fuerzas	-1×10 <sup>-2</sup> eV/Å	-1×10 <sup>-2</sup> eV/Å
Criterio de convergencia en energía	1×10 <sup>-6</sup> eV	1×10 <sup>-4</sup> eV



**Figura 7.2.** a) Posiciones de los átomos propuestos, b) FM, c) AF ++ --, d) AF +- +-, y e) AF + -- +.

Con la información obtenida (energía vs volumen) se realizó un ajuste de la ecuación de estado de Vinet para obtener el valor del módulo de volumen y parámetro de red óptimo, mismos que fueron comparados con el resultado experimental [45, 46, 47, y 48].

El módulo de volumen ( $B_0$ ) es la medida del material que hace referencia a la resistencia de éste a los cambios de volumen, queda representado para un sólido por la ecuación 7.1 definida como:

$$B_0 = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (\text{Ec. 7.1})$$

Además, la presión ( $P$ ) se puede escribir como una función del volumen ( $V$ ) de la siguiente manera:

$$P(V) = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (\text{Ec. 7.2})$$

En consecuencia,  $B_0$  se redefine como la segunda derivada de la energía con respecto al volumen:

$$B_0(V) = V \left( \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{T,S} \quad (\text{Ec. 7.3})$$

Donde la energía es representada por la ecuación de estado de Vinet, la cual es una ecuación del tipo exponencial:

$$E(V) = E_0 + \frac{2V_0 B_0}{(B'_0 - 1)^2} \left\{ 2 - \left[ 5 + 3 \left( \frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} (B'_0 - 1) - 3B'_0 \right] \times \exp \left[ -\frac{3}{2} (B'_0 - 1) \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \right] \right\} \quad (\text{Ec. 7.4})$$

Además, existe otra ecuación de estado que relaciona al volumen y a su módulo con la energía, esta ecuación es la de Birch-Murnaghan, la cual se define como:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (\text{Ec. 7.5})$$

Para ambas ecuaciones:

$V$ : Volumen del sólido

$V_0$ : Volumen óptimo del sólido

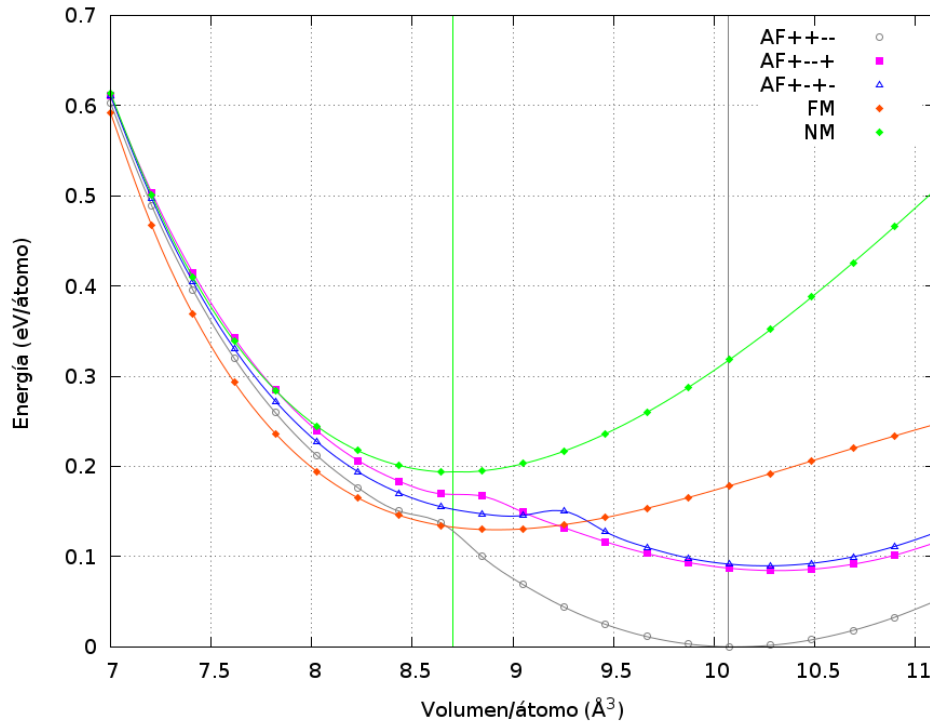
$B_0$ : Módulo de volumen de equilibrio o módulo de bulk

$E_0$ : Energía correspondiente al volumen óptimo

De esta manera, como volumen inicial ( $V_i$ ) se utilizó el volumen de Pauling [49] para la celda primitiva romboédrica de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este volumen es de 100.2362 Å<sup>3</sup> correspondiente con los parámetros de red  $|\vec{a}| = |\vec{b}| = |\vec{c}| = 5.42$  Å y los ángulos  $\alpha = \beta = \gamma = 55.28^\circ$  (véase *Apéndice A Tabla A.1*). Se generaron distintos volúmenes ( $V$ ) considerando el intervalo siguiente:  $0.88 V_i \leq V \leq 1.03 V_i$ , en donde para cada volumen se optimizaron las posiciones de los iones y la forma de la celda. El intervalo considerado comprende una compresión máxima del 12% y una expansión máxima del 3% con respecto a  $V_i$ .

A partir de este punto, al escribir el término *volumen por átomo* se hace referencia al volumen correspondiente a cada átomo en la celda, es decir al volumen de la celda dividido entre el número total de átomos en ella. Considerando lo anterior, en la Figura 7.3 se muestra la gráfica del volumen por átomo *versus* energía por átomo en la celda primitiva romboédrica para cada estado magnético de la estructura de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En esta figura cada curva representa a un estado magnético. Los valores de energía mostrados para cada estado magnético son relativos a la energía mínima correspondiente al estado magnético AF + + - -. La línea vertical verde representa al volumen por átomo (8.71 Å<sup>3</sup>/átomo) de mínima energía correspondiente al estado NM, mientras que la línea gris se refiere al volumen por átomo (10.09 Å<sup>3</sup>/átomo) de mínima energía correspondiente al estado magnético AF + + - -. De manera particular, en los tres estados magnéticos AF se observa que la curva corresponde al comportamiento de una función polinomial de grado tres. De acuerdo con el ajuste hecho con la ecuación de estado de Vinet, el volumen de mínima energía ( $V_0$ ) de la celda primitiva romboédrica es de 100.9 Å<sup>3</sup> el cual tiene una diferencia de 0.9 Å<sup>3</sup> y 0.6 Å<sup>3</sup> respecto de los valores experimentales reportados por Rollmann et al. [16], y Akimoto et al. [50], respectivamente.

Considerando los resultados del ajuste de Vinet, es posible calcular el módulo de volumen a partir la ecuación 7.4. En la Tabla 7.2 se muestran los valores de: volumen por átomo (volumen/átomo), energía mínima y módulo de volumen, calculados para cada estado magnético de la celda primitiva romboédrica de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir del ajuste de las ecuaciones de estado de Vinet y de Birch-Murnaghan, así como los reportados en la literatura.



**Figura 7.3.** Volumen por átomo *versus* energía total asociado a cada estado magnético calculado con el funcional PBE para la celda primitiva romboédrica de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

De la Tabla 7.2 destaca que el estado magnético más estable para celda primitiva romboédrica es el AF ++ --. Para los estados AF + - + - y AF + - - +, los estados electrónicos con alto espín (HS) muestran un volumen por átomo en la celda considerablemente mayor que los correspondientes estados de espín bajo (LS). Este hecho concuerda con el valor calculado para el módulo de volumen ya que a mayor volumen la presión requerida para deformar el sólido es menor.

Para considerar la respuesta del momento magnético del Fe respecto a la compresión o la elongación de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en este estudio se calculó la variación del momento magnético neto del Fe respecto al volumen por átomo en la celda.

**Tabla 7.2.** Valores calculados de volumen/átomo, energía mínima total y módulo de volumen para cada estado magnético del volumen de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenido de las ecuaciones de estado de Birch Murnaghan y de Vinet.

Estado magnético (EM)	BIRCH MURNAGHAN 1947			VINET 1987			Valores reportados (*) [16]
	$V_0 (\text{\AA}^3)$	E(eV)	$B_0(\text{GPa})$	$V_0 (\text{\AA}^3)$	E(eV)	$B_0(\text{GPa})$	$B_0(\text{GPa})$
AF+ + - -	10.09	-7.55483	176.55	10.09	-7.55472	174.99	173(**)
AF+ - + - (HS)	10.23	-7.46498	172.27	10.23	-7.46495	171.40	134
AF+ - + - (LS)	8.97	-7.40920	191.76	8.97	-7.40918	191.02	206
AF+ - - + (HS)	10.30	-7.47025	153.42	10.31	-7.46986	148.60	169
AF+ - - + (LS)	8.85	-7.39092	251.87	8.85	-7.39095	249.27	212
FM	8.92	-7.42499	162.31	8.94	-7.42424	154.25	249
NM	8.71	-7.36128	253.94	8.71	-7.36163	256.27	271

(\*) Valores reportados por la ecuación de estado de Murnaghan [16].

(\*\*) Además existen valores reportados experimentalmente de 178, 225 (231 [50], 258 [51])

Tomando en cuenta la configuración electrónica de Fe:

$$_{26}\text{Fe} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6 = [\text{Ar}] 3d^6 4s^2$$

y el momento magnético como:

$$\bar{\mu}_s = \sqrt{n(n+2)} \mu_B$$

donde:

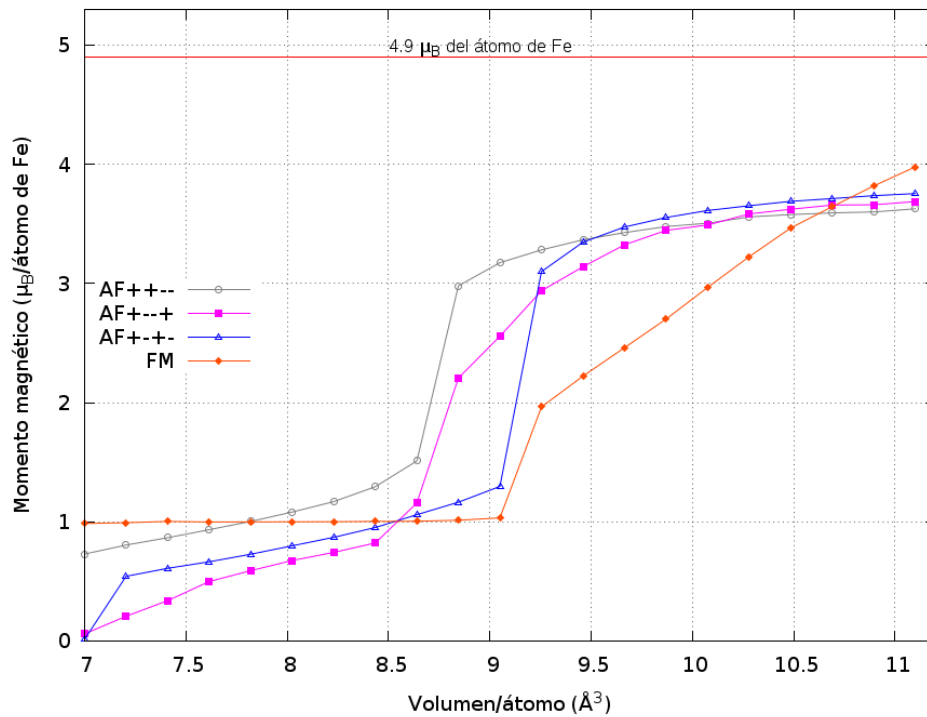
$\bar{\mu}_s$  es el momento magnético del espín

$n$  es el número de electrones desapareados

$\mu_B$  es el magnetón de Bohr

El valor experimental del momento magnético del átomo de Fe es  $4.9 \mu_B$ . En la Figura 7.4 se muestra la gráfica de volumen por átomo en  $\text{\AA}^3$  versus el momento magnético por átomo de Fe en la celda ( $\mu_B/\text{átomo de Fe}$ ) para cada estado magnético de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En esta gráfica se observan tres regiones: las dos primeras para volúmenes de átomo menores que el calculado para los átomos en la celda romboédrica de mínima energía con el estado AF+ + - - ( $10.09 \text{\AA}^3$ ), y la última a partir de este mismo volumen. La primera zona abarca el intervalo  $7.0 - 8.65 \text{\AA}^3$  en el cual el momento magnético varía de 0 a  $1.5 \mu_B$ , en la segunda zona entre

8.65 y 9.5  $\text{\AA}^3$  se observa un aumento considerable del momento magnético para los estados AF, mientras que en la tercera zona el momento magnético tiende a estabilizarse para los estados AF, no así para el estado FM el cual muestra un crecimiento más pronunciado que en los estados AF. Se pueden considerar para cada estado magnético AF dos comportamientos para el átomo de Fe: el primero de bajo espín (LS) y el segundo de alto espín (HS), por lo que a menor volumen por átomo, el momento magnético disminuye, pues menor es el número de electrones desapareados. El valor del momento magnético correspondiente al volumen de mínima energía relativa es de 3.6  $\mu_B$ .



**Figura 7.4.** Volumen por átomo *versus* momento magnético asociado a cada estado magnético calculado con el funcional PBE para la celda primitiva romboédrica de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

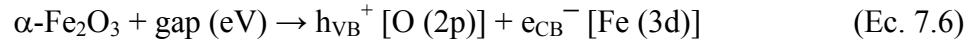
De la información generada hasta este punto, se concluye que a nivel de volumen, la estructura de mínima energía de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  presenta el estado anti-ferromagnético AF ++ --.



### 7.1.2 Cálculo de la Densidad de Estados

Con los parámetros de red óptimos calculados para la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  la geometría de los distintos estados magnéticos queda determinada. Para caracterizar a los sistemas desde el punto de vista electrónico, en este estudio se llevó a cabo el cálculo de la Densidad De Estados (DOS, por sus siglas en inglés) total y Proyectada (DOSP por sus siglas en inglés) de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

En la creación de portadores de carga es necesario excitar electrones desde el máximo de la banda de valencia (VBM, por sus siglas en inglés) hasta el mínimo de la banda de conducción (CBM, por sus siglas en inglés). La  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  tiene asociada una brecha de energía prohibida (gap) experimental de 2.0 eV [15, 16]. Los huecos y electrones se producen cuando se suministra una energía equivalente al gap. A continuación, se muestra la ecuación de la generación huecos ( $h_{\text{VB}}^+$ ) y electrones ( $e_{\text{CB}}^-$ ):



Las Figuras 7.5 a la 7.9 muestran la DOS de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  para una celda primitiva romboédrica correspondientes a los estados magnéticos: AF + + - -, AF + - + -, AF + - - +, FM, y NM. Se considera la magnetización a partir de la diferencia entre el *spin-up* y el *spin-down* de los orbitales ocupados. Las Figuras 7.5, 7.6 y 7.7 corresponden a las de los estados anti-ferromagnéticos, en sus respectivas DOS se observan tres regiones notoriamente diferenciadas; la primera región entre -20 y -15 eV en donde se encuentran los estados *s* del oxígeno, la segunda región, entre -7 eV y el nivel de Fermi, donde se encuentra el VBM dominado por los estados 3*d* del hierro (línea negra de la gráfica) en todos los estados anti-ferromagnéticos calculados. La tercera región se encuentra en todos los casos después del nivel de Fermi y corresponde con la Banda de Conducción (CB, por sus siglas en inglés) dominada en los estados AF analizados por los estados 3*d* del Fe.

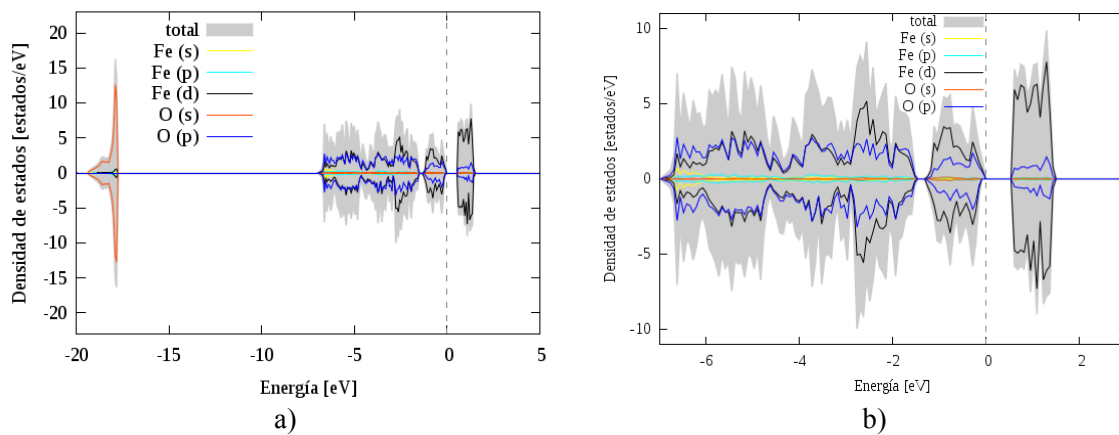
La Figura 7.5 muestra la DOS asociada al estado magnético AF + + - -, los estados en la región de -7.00 a 0 eV corresponden en mayor medida a los estados 3*d* del Fe (línea negra) y 2*p* del O (línea azul). En la Figura 7.5 b, para valores de energía menores al nivel de Fermi existen regiones en donde la línea negra se sobrepone a la azul, en estas regiones los estados 3*d* del Fe tienen el mismo nivel de energía que los estados 2*p* del O, por lo cual, este

comportamiento se asocia a la hibridación de los estados mencionados. En la zona entre -1.29 y 0.0 eV se encuentra la VB, la zona entre 0.3 y 1.58 eV le corresponde a la CB. El gap calculado es de 0.3 eV menor al valor experimental del gap de 2.0 eV.

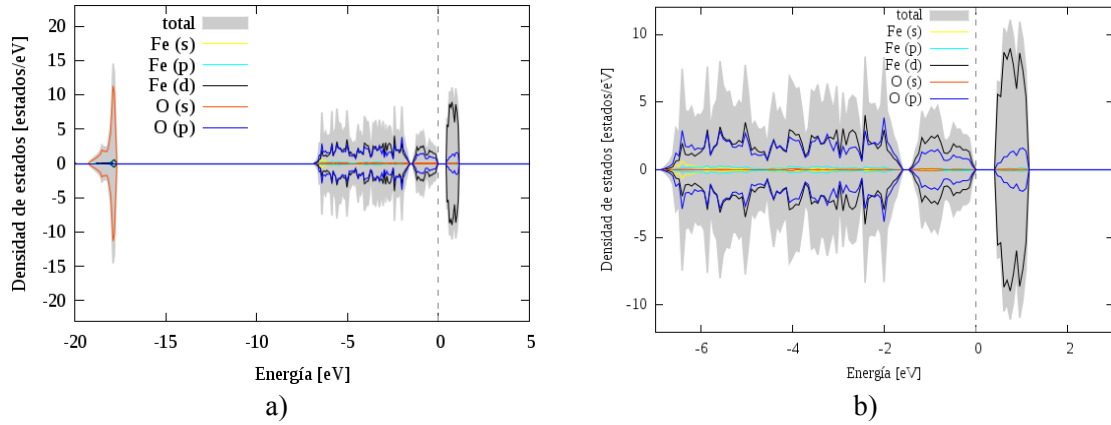
La Figura 7.6 muestra la DOS asociada al estado magnético AF + - - +. En la Figura 7.6 b se observan estados en la región de -6.84 a 0 eV que corresponden a la hibridación de los estados Fe (3*d*) y O (2*p*), En la zona entre -1.47 y 0.0 eV se encuentra la VB, mientras que entre 0.19 y 1.18 eV se encuentra la CB. El gap calculado es 0.19 eV, siendo menor al valor experimental.

La Figura 7.7 muestra la DOS asociada al estado magnético AF + - + -. En la Figura 7.7.b en la región entre -7.0 y 0 eV se encuentran estados que se asocian a la hibridación de los estados Fe (3*d*) y O (2*p*). Además, la zona entre -1.66 y 0.0 eV corresponde con la VB en donde su máximo resulta de la hibridación de los estados Fe (3*d*) y O (2*p*), en la zona entre 0.0 y 1.18 eV se encuentra la CB.

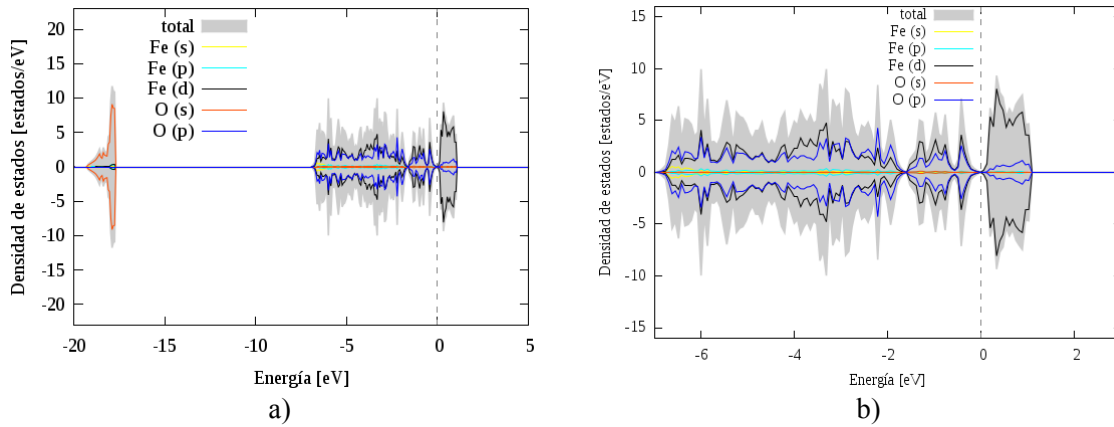
La Figura 7.8 muestra la DOS asociada al estado Ferromagnético (FM). A diferencia de los estados AF, la DOS del estado FM no es simétrica. En la Figura 7.8 b la DOS muestra alrededor de la energía de Fermi un dominio de los estados 3*d* del Fe con espín β. Este estado no presenta un gap: tiene un comportamiento metálico, lo cual es una descripción incorrecta del material.



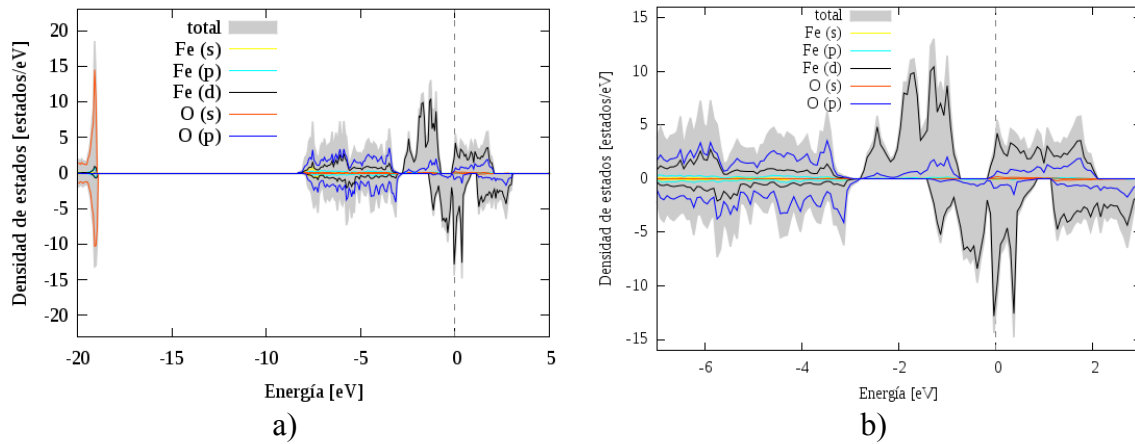
**Figura 7.5.** a) DOS asociada al volumen de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y el funcional PBE, para el estado magnético AF + - - -. b) PDOS de la zona cercana al gap. El gap es de 0.3 eV.



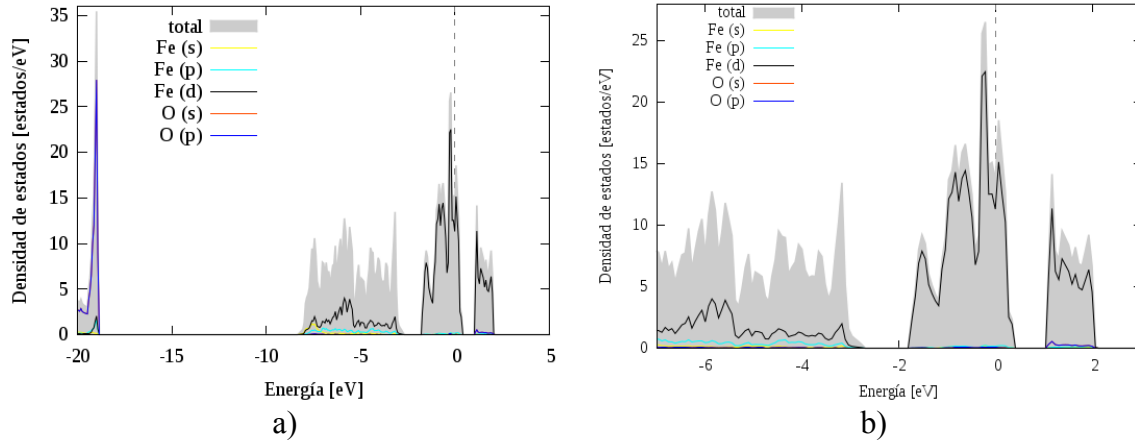
**Figura 7.6.** a) DOS asociada al volumen de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el funcional PBE, para el estado magnético AF  $+-+$ . b) PDOS de la zona cercana al gap. El gap es de 0.2 eV.



**Figura 7.7.** a) DOS asociada al volumen de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el funcional PBE, para el estado magnético AF  $+-+-$ . b) PDOS en la ventana de energía -7 a 2 eV.



**Figura 7.8.** a) DOS asociada al volumen de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el funcional PBE, para el estado magnético FM. b) PDOS de la ventana de energía -7 a 2 eV.



**Figura 7.9.** a) DOS asociada al volumen de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el funcional PBE, para el estado magnético NM. b) PDOS de la zona -7 a 2 eV.

La Figura 7.9 muestra la DOS asociada al estado no magnético. Destacan tres regiones, todas con estados Fe (3d) mayoritariamente. Se localiza un dominio del estado Fe (3d) alrededor del nivel de Fermi. Estos cálculos sólo se realizaron para propósitos de comparación, pues el material es magnético.

El estado magnético AF ++ -- es el más estable energéticamente.

### 7.1.3 PBE + $U$

El programa VASP tiene implementado el método  $GGA + U$  el cual fue utilizado para calcular la energía total del sistema de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El método considera la suma de la energía obtenida mediante la aproximación de gradiente generalizado ( $GGA$ , por sus siglas en inglés) y la energía generada al incluir el parámetro  $U$  que considera la fuerte repulsión coulombica ocurrida en las capas  $d$  parcialmente llenas del átomo de Fe. La DFT favorece soluciones metálicas debido a que se subestima la brecha de energía prohibida, donde el nivel inferior de la banda de conducción no se determina satisfactoriamente.

Para corregir este comportamiento intrínseco de la DFT se siguió el método de Dudarev a partir del uso del parámetro de Hubbard efectivo ( $U_{efe}$ ), éste incluye las repulsiones Coulombicas locales entre los electrones  $d$ . Considera que la intensidad de las interacciones Coulombicas locales efectivas entre los electrones  $d$  es comparable al ancho de banda de los estados de valencia. Los procesos asociados a la transferencia, la adición y la remoción de

electrones  $d$  entre dos iones metálicos ocasionan fluctuaciones de energía del sistema y llevan a la localización de portadores de carga y a la formación de la brecha de energía.

En el método de Dudarev, la energía total del sistema se obtiene a través de la siguiente ecuación en términos de los valores propios de la energía de Kohn-Sham:

$$E_{PBE+U/LSDA+U} = E_{PBE/LSDA}[\{\varepsilon_i\}] + \frac{U_{efe}}{2} \sum_{l,j,\sigma} \rho_{lj}^{\sigma} \rho_{jl}^{\sigma} \quad (\text{Ec. 7.7})$$

Donde:

$\rho_{ij}^{\sigma}$ : representa la matriz de densidad de los electrones  $d$  o  $f$

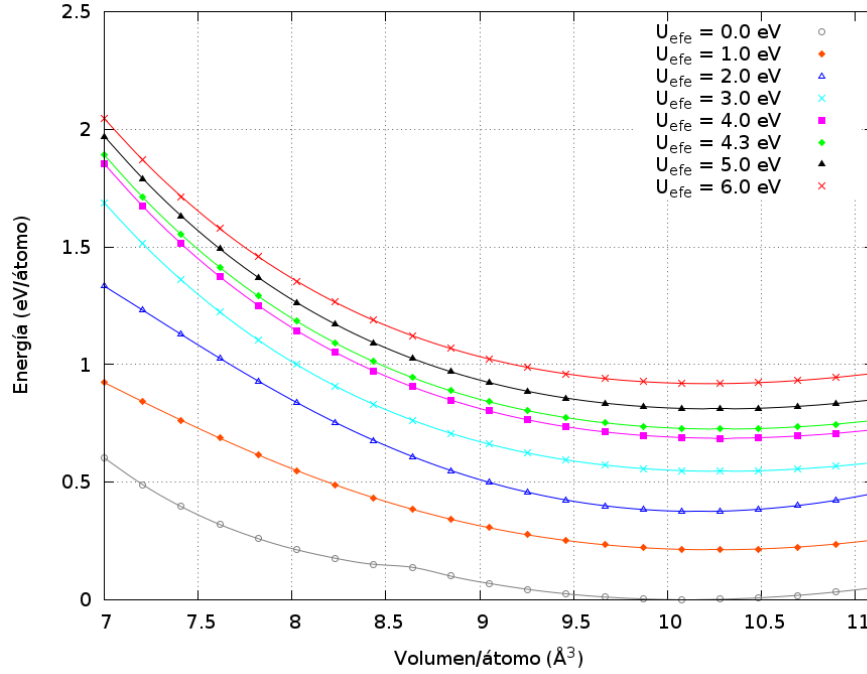
$U_{efe} = U - J$ : es la diferencia entre el parámetro de Coulomb  $U$  y el de intercambio  $J$

$\rho_{jl}^{\sigma}$ : representa la matriz de la corrección del doble conteo de las interacciones electrónicas

Los parámetros de Coulomb ( $U$ ) y el de intercambio ( $J$ ) utilizados por el método de Dudarev no se determinan variacionalmente por el programa VASP. Considerando que existen varios pares de valores de  $U$  y  $J$  cuya resta es igual al valor de  $U_{efe}$ , sólo se reportó éste. De esta manera, para los cálculos se utilizaron los siguientes valores de  $U_{efe} = 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 4.3, 5.0$ , y  $6.0$  eV con el propósito de localizar al valor que se ajusta mejor a los valores de referencia del gap y el momento magnético [18 y 40].

### 7.1.3.1 Estado magnético AF ++ --

El estado magnético AF ++ --, se describe a partir de las posiciones, la dirección y el sentido del momento magnético ( $\vec{\mu}$ ) de los átomos de Fe (véase la Figura 7.2). La Figura 7.10 muestra la gráfica del volumen por átomo *versus* la energía total calculada correspondiente a los valores de  $U_{efe} = 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 4.3, 5.0$  y  $6.0$  eV para la celda primitiva romboédrica del estado magnético AF ++ -- de la estructura de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . En esta gráfica, la curva de energía para el estado magnético más estable (AF ++ --), sin considerar el parámetro de Hubbard, se define como el cero de energía, los valores de energía representados por las curvas de los restantes estados son relativas al estado AF ++ --.



**Figura 7.10.** Volumen por átomo *versus* energía total del estado magnético AF ++ -- de la celda primitiva romboédrica de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenidos con el método PBE +  $U$ .

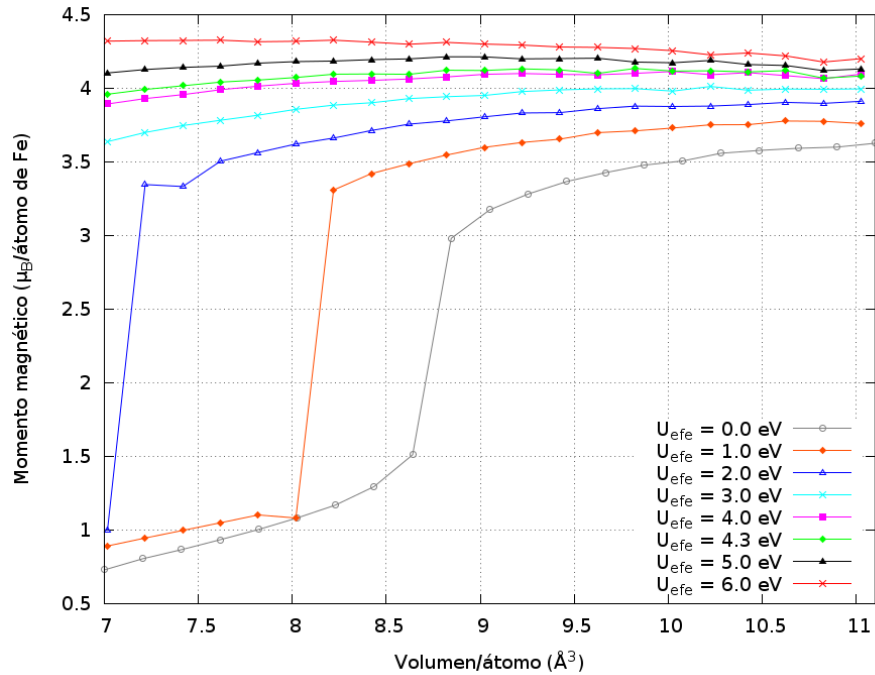
La Tabla 7.3 muestra los valores óptimos del volumen por átomo ( $V_0$ ) y la energía ( $E_0$ ), así como el del módulo de volumen ( $B_0$ ) obtenidos mediante el ajuste a las ecuaciones de estado de Birch Murnaghan y Vinet del estado magnético AF ++ -- calculados con el método PBE +  $U$ , para cada valor de  $U_{efe}$

De la Tabla 7.3 se observa que el volumen óptimo por átomo presenta un máximo con valores de  $U_{efe}$  iguales a 3, 4 y 4.3 eV, eso es el comportamiento esperado, dado que al aumentar las repulsiones electrostáticas en los electrones 3d del Fe, debidas a la inclusión de  $U_{efe}$ , genera como resultado un aumento del volumen por átomo. El módulo de volumen o de *bulk* también se incrementa con  $U_{efe}$ , de manera que alcanza su valor máximo de  $B = 311.26$  GPa para  $U_{efe} = 2.0$  eV, y posteriormente se estabiliza en alrededor de 207 GPa.

La Figura 7.11 muestra la gráfica de los valores del momento magnético ( $\mu_B$ /átomo de Fe) asociados al volumen por átomo ( $\text{\AA}^3$ ) para cada valor de  $U_{efe}$ , utilizados para el estado magnético AF ++ -- de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabla 7.3.** Valores de volumen por átomo, energía mínima total y módulo de volumen, utilizando las ecuaciones de estado de Birch Murnaghan y de Vinet para los distintos valores de  $U_{efe}$ , para el estado magnético AF + + – – de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

$U_{efe}$ (eV)	BIRCH MURNAGHAN 1947			VINET 1987		
	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	E(eV)	BM(GPa)	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	E(eV)	BM(GPa)
0.0	10.09	-7.55483	176.55	10.09	-7.55472	174.99
1.0	10.25	-7.34263	199.09	10.24	-7.34668	237.59
2.0	10.17	-7.17969	305.25	10.22	-7.17958	311.26
3.0	10.29	-7.00911	208.21	10.29	-7.00914	208.46
4.0	10.29	-6.86826	204.74	10.29	-6.86818	203.82
4.3	10.29	-6.82951	206.93	10.29	-6.82946	206.32
5.0	10.26	-6.74385	208.83	10.26	-6.74380	208.35
6.0	10.22	-6.63622	209.92	10.22	-6.63610	208.82



**Figura 7.11.** Volumen por átomo *versus* momento magnético asociado al estado magnético AF + + – – calculado con el método PBE +  $U$  para la celda primitiva romboédrica de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El momento magnético por átomo de Fe se incrementa al aumentar las repulsiones en los electrones 3d del Fe, este comportamiento puede atribuirse a que al aumentar la repulsión electrónica el volumen por átomo también aumenta, dando más espacio a los electrones 3d del Fe, con lo cual estos adquieren una configuración electrónica más parecida a la del átomo

de Fe aislado, es decir, un aumento en el número de electrones desapareados en el átomo de Fe. El principal efecto de  $U_{efe}$  es, además de aumentar el gap, incrementar el valor del momento magnético del Fe, por ejemplo, cuando  $U_{efe} > 3.0$  eV, el momento magnético se mantiene casi constante en un rango amplio de volúmenes y a medida que se aumenta  $U_{efe}$  el momento magnético también se incrementa, ver Figura 7.11.

#### 7.1.3.1.1 DOS asociado al estado magnético AF ++ --

En esta sección se muestra la PDOS para el estado magnético AF ++ --, asociada a los diferentes valores de  $U_{efe}$  utilizados con el método PBE +  $U$  para la celda romboédrica de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El principal problema de utilizar la corrección del gap por medio de  $U_{efe}$  es que no se tiene un procedimiento variacional implementado para obtenerlo, y se debe variar hasta reproducir alguna propiedad física, sin embargo, se modifican otras propiedades simultáneamente, lo que implica que al mejorar una propiedad, es posible que otra empeore. La variación de la brecha de energía con  $U_{efe}$  se presenta en la Tabla 7.4. Al aumentar las repulsiones en los estados Fe 3d, el gap aumenta desde 0.96 hasta 2.54 eV, para el rango de  $U_{efe} = 1.0$ -6.0 eV. El valor de  $U_{efe} = 4.3$  eV da como resultado para la brecha de energía prohibida el valor de 2.08 eV, el cual es el más cercano al valor experimental de 2.0 eV.

**Tabla 7.4.** Brecha de energía prohibida para el estado AF ++ -- de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cuando aumenta el valor del parámetro  $U_{efe}$ .

Parámetro $U_{efe}$	Brecha de energía (eV)
1.0	0.96
2.0	1.29
3.0	1.67
4.0	1.91
4.3	2.08
5.0	2.22
6.0	2.54

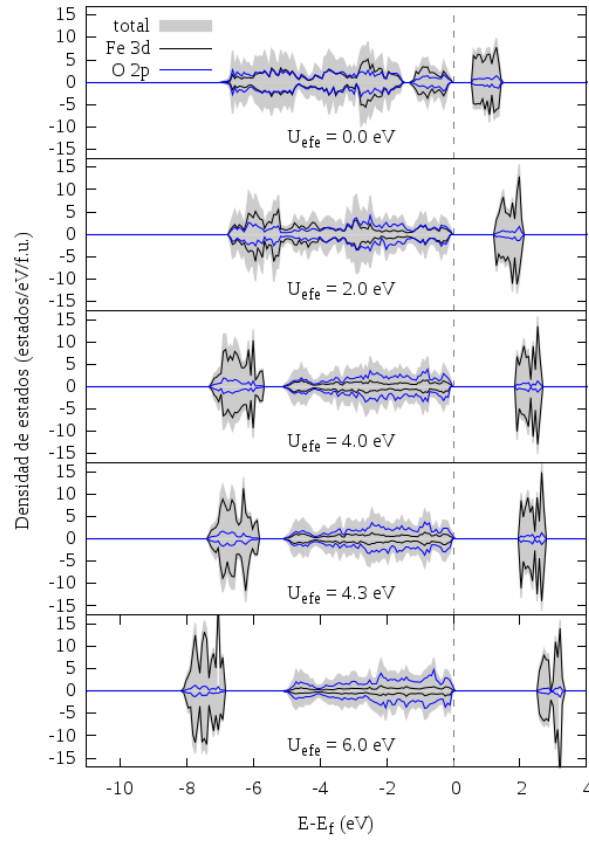
Al incrementar el valor de  $U_{efe}$  ocurre que los estados Fe 3d se desplazan a energías más positivas, y dado que el mínimo de la banda de conducción está conformado por estados Fe 3d, este borde se desplaza, lo que origina un incremento de la brecha. En la Figura 7.12 se presenta el cambio en el valor del gap como función del valor de  $U_{efe}$  para la celda



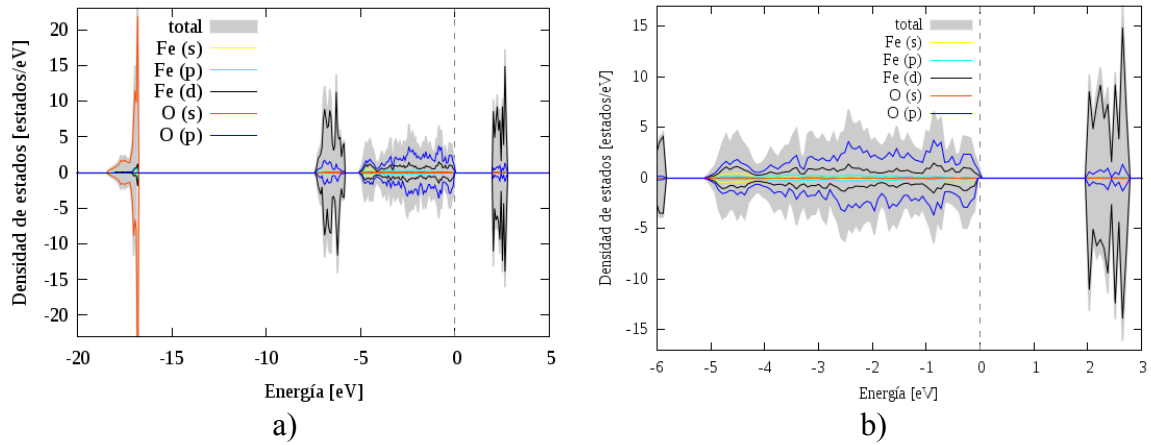
romboédrica con el estado AF + + - -. En esta Figura se puede observar el comportamiento mencionado, a mayor valor de  $U_{efe}$  el valor del gap aumenta.

Es importante destacar que cuando no se consideran las repulsiones adicionales de los estados Fe 3d, es decir  $U_{efe} = 0.0$  eV, el máximo de la banda de valencia está constituida por estados preponderantemente Fe 3d, además de los O 2p. Este hecho implica que las excitaciones serían de VBM (Fe 3d)  $\rightarrow$  CBM (Fe 3d), o de manera breve: excitaciones Fe(*d-d*), cuando se tiene evidencia experimental que los estados involucrados en las excitaciones son O 2p y Fe 3d. Si se incorpora el efecto de las repulsiones adicionales presentes en los estados Fe 3d a través del uso del método PBE +  $U$ , la física del problema cambia de manera radical. Ahora el máximo de la banda de valencia está dominado por los estados O 2p. De esta forma, las excitaciones son O 2p  $\rightarrow$  Fe 3d. A medida que se incrementa el valor de  $U_{efe}$ , los estados O 2p dominan en mayor medida en el máximo de la banda de valencia. Con valores de  $U_{efe} > 0.0$  eV se consigue reproducir cualitativamente los espectros de fotoemisión y cambiar el carácter de las interacciones del gap. Cuando se tienen valores de  $U_{efe} < 4.3$  eV el gap calculado de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con el método PBE +  $U$  es menor al valor experimental, mientras que para valores  $U_{efe} > 4.3$  eV, el gap calculado es mayor al experimental, que es de 2.0 eV.

En la Figura 7.13 se muestra la PDOS del estado AF + + - - de la celda romboédrica de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calculada con el método PBE +  $U$  y  $U_{efe}$  de 4.3 eV. En la Figura 7.12 b destaca que el dominio de la VB ahora es, como se mencionó, de los estados 2p del oxígeno (línea azul), aún en el máximo de la VB, mientras que el mínimo de la BC está constituido sobre todo de estados 3d del Fe (línea negra). La PDOS mostrada presenta un gap de 2.08 eV el cual es valor calculado más cercano al del gap experimental.

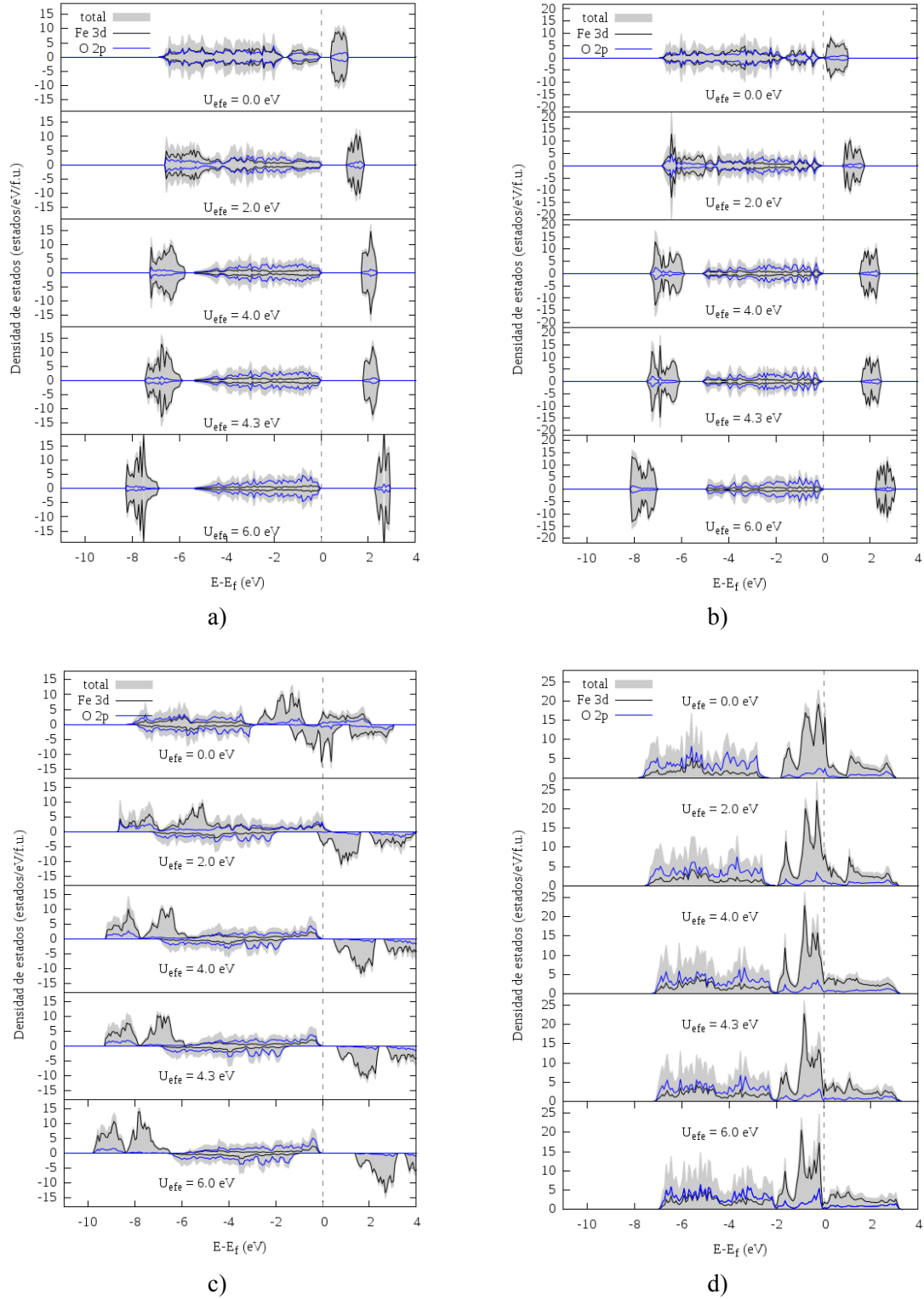


**Figura 7.12.** PDOS asociado a los valores de  $U_{efe}$  del volumen de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y al método PBE +  $U$  del estado magnético AF + + - -.



**Figura 7.13.** a) DOS, y b) PDOS, asociada al de volumen de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , utilizando el valor de  $U_{efe} = 4.3$  eV y el método PBE +  $U$  para el estado magnético AF + + - -. El gap es de 2.08 eV.

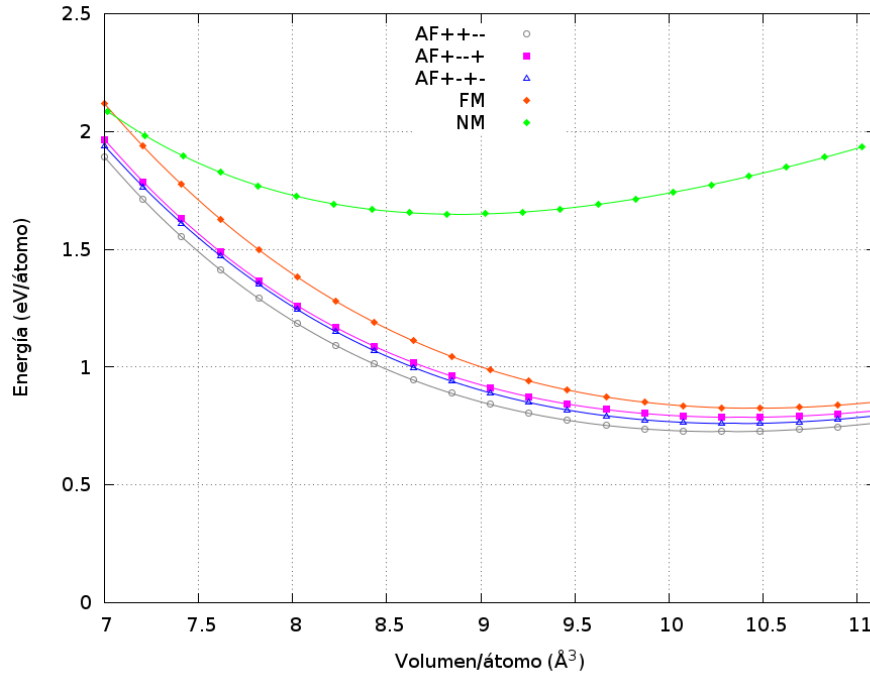
En la Figura 7.14 se presenta la PDOS de la hematita en volumen en función de  $U_{efe}$  para los estados AF + - - +, AF + - + -, FM y No magnético. La PDOS para los estados AF presenta un comportamiento similar al descrito para el estado AF + + - -. Para el estado FM, la PDOS es muy distinta, dependiendo del espín. Por ejemplo, al incrementar las repulsiones Fe 3d, con valores de  $U_{efe} = 4.0$  eV el mínimo de la banda de conducción está dominado por estados de espín abajo (down), mientras que la banda de valencia presenta un comportamiento contrario. El estado no magnético no presenta gap, es decir, se comporta como un metal, lo cual no tiene sentido físico y sólo se muestra para fines de comparación. El parámetro  $U$  no tiene ningún efecto cuando no se considera el espín, pues las repulsiones electrónicas son tomadas en cuenta para electrones desapareados.



**Figura 7.14.** (a) PDOS asociada al método PBE +  $U$  del estado magnético AF + - - +. (b) Estado magnético AF + - - -. (c) Estado magnético FM. (d) No magnético.

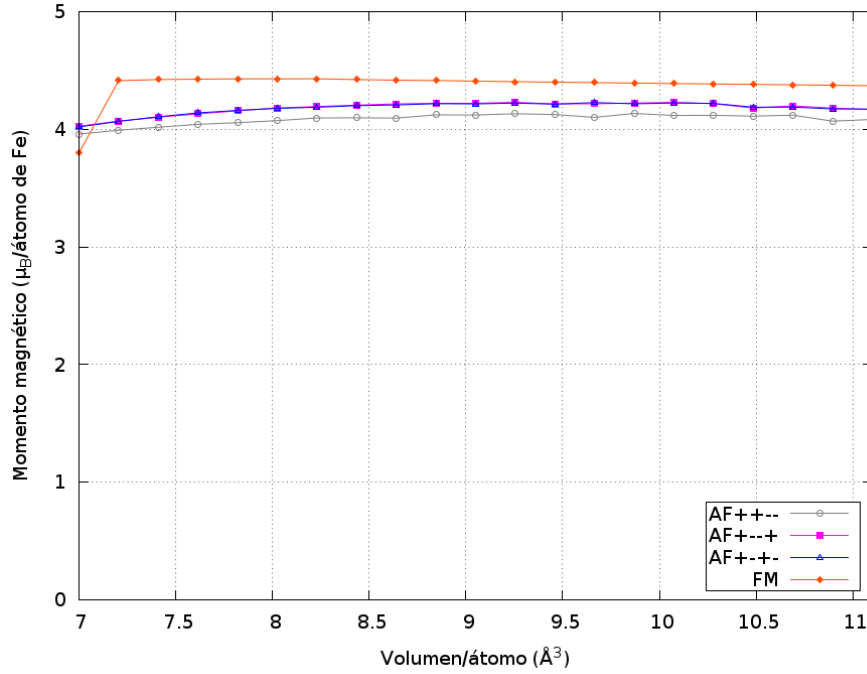
#### 7.1.4 Bandas de energía con PBE + $U_{efe} = 4.3$ eV

A partir de los resultados obtenidos de los diferentes estados magnéticos, considerando la fuerte correlación electrónica experimentada por los electrones Fe 3d, es posible identificar al mejor parámetro de Hubbard efectivo ( $U_{efe}$ ). En la Figura 7.15 se muestra el volumen por átomo *versus* energía total calculada para el valor de  $U_{efe} = 4.3$  eV. Al considerar el parámetro de Hubbard, el estado magnético más estable sigue siendo AF+ + - -, sin embargo, el orden de los dos estados AF + - - + y AF+ - + - se invierte, aunque éstos prácticamente están degenerados.



**Figura 7.15.** Volumen por átomo *versus* energía para el valor de  $U_{efe} = 4.3$  eV para cada estado magnético calculado con el método PBE +  $U$  para la celda primitiva romboédrica de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

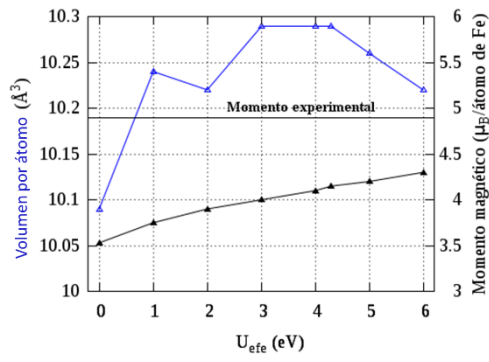
La Figura 7.16 muestra el momento magnético ( $\mu_B$ /átomo de Fe) respecto al volumen por átomo ( $\text{\AA}^3$ ) asociado al valor de  $U_{efe} = 4.3$  eV. La inclusión de las repulsiones Fe 3d garantiza que el momento magnético permanece casi constante independientemente del volumen y del estado magnético. El estado FM presenta un momento de  $4.4 \mu_B$  y los estados AF de alrededor de  $4.2 \mu_B$ /átomo de Fe.



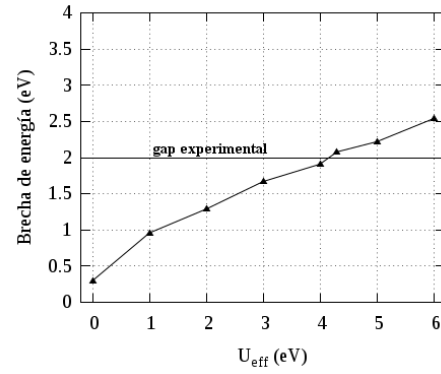
**Figura 7.16.** Volumen por átomo *versus* momento magnético asociado al valor de  $U_{efe} = 4.3$  eV para cada estado magnético con el método PBE +  $U$  de la celda primitiva romboédrica de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La Figura 7.17 se muestra como un resumen de las variaciones analizadas para el volumen, el momento magnético y el gap con el parámetro de Hubbard. El momento magnético crece de manera lineal y continua con el incremento de las repulsiones Fe 3*d*, y no muestra señales de convergencia, lo cual significa que si se aumentan las repulsiones se terminará con un estado magnético con todos los electrones Fe 3*d* desapareados, lo cual no tiene sentido físico. Por otro lado, el gap presenta un comportamiento similar al momento magnético, pues a medida que se consideran las repulsiones Fe 3*d*, se desplaza el mínimo de la banda de conducción a energías mayores (repulsiones crecientes) y con ello, se incrementa la brecha sin presentar ningún límite superior, ver Figura 7.17b.

En la Figura 7.18 se muestran las estructuras de bandas de los estados magnéticos AF y FM, obtenidas con  $U_{efe} = 4.3$  eV. Los estados magnéticos más estables de la hematita presentan un gap indirecto, es decir el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción no coinciden en el mismo punto *k*. El gap calculado para el estado magnético AF ++ -- es de 2.08 eV, en acuerdo con el valor experimental de 2.0 eV.

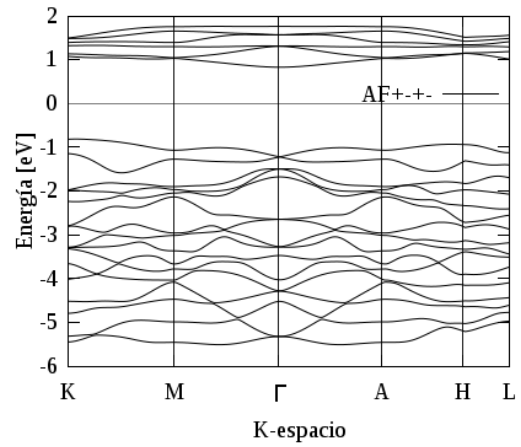
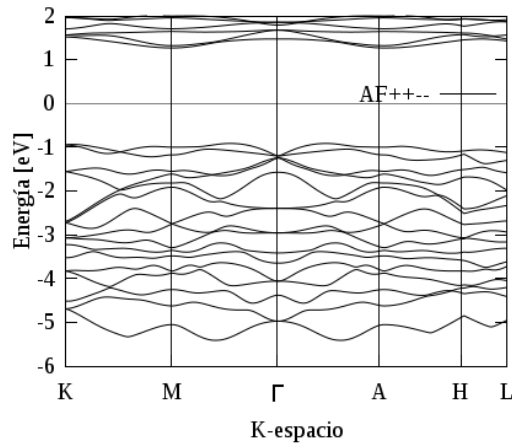
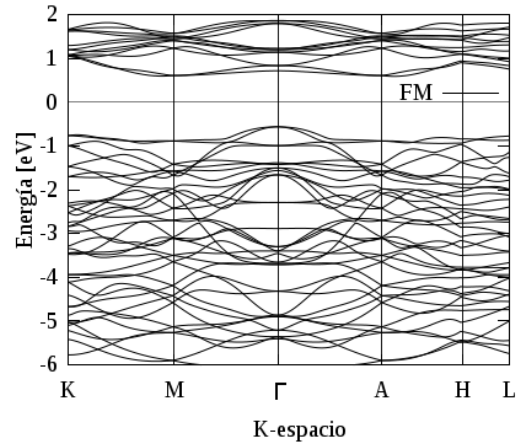
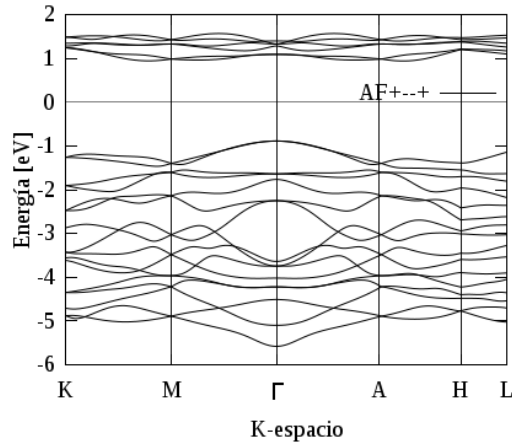


a)



b)

**Figura 7.17.**  $U_{\text{efe}}$  versus a) Volumen por átomo (Å<sup>3</sup>) y momento magnético ( $\mu$ ), b) Gap para el estado magnético AF ++ --.



**Figura 7.18.** Estructura de bandas de los estados AF y FM calculadas con el método PBE +  $U$  para el valor de  $U_{\text{efe}} = 4.3$  eV.

## 7.2 Superficie de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0001)

Para el estudio de los diferentes estados magnéticos en la superficie en la dirección más estable (0001) de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  es necesario verificar los efectos del momento magnético de los átomos de Fe [16, 21]. Para determinar el número de capas que describen satisfactoriamente a la superficie se calcula la energía superficial variando el espesor a lo largo del eje hexagonal. En la Tabla 7.5 se muestran los parámetros y los criterios de convergencia utilizados para el modelado de la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001).

**Tabla 7.5** Parámetros de cálculo del modelo  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001).

Parámetro	Superficie de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0001)
Energía de corte	500 eV
Precisión	Normal
Puntos k	5×5×1 (Optimización) 7×7×1 (DOS)
Criterio de convergencia en fuerzas	$-1 \times 10^{-2}$ eV/Å
Criterio de convergencia en energía	$1 \times 10^{-4}$ eV

En la Figura 7.19 a se muestra una celda primitiva romboédrica con tres átomos de O ( $\text{O}_3$ ) contenidos en un plano paralelo al plano (0001). En la Figura 7.19 b se muestra la celda hexagonal con los  $\text{O}_3$  superficiales y 12 capas (8 de Fe y 4 de O). El modelo de la superficie  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) es 1×1 con 16 Å de vacío. Para este caso, el modelo tiene la siguiente secuencia de apilamiento:  $\dots\text{-O}_3\text{Fe-Fe}\dots$  conservando la relación estequiométrica  $\text{Fe/O} = 2/3$ .



**Figura 7.19.** a) En la celda primitiva romboédrica se observan  $\text{O}_3$  sobre un plano paralelo al plano (0001). b) Celda hexagonal de 1×1 de la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001). Se representan 4 secuencias de apilamiento  $\text{O}_3\text{Fe-Fe}$  a lo largo del eje hexagonal.



Con el cálculo de la energía superficial se conoce de manera cuantitativa la variación de la energía con el número de capas en el modelo. Para calcular esta energía se utilizó la siguiente ecuación:

$$E_s(n) = \frac{1}{2A} (E_n - n E_b) \quad (\text{Ec. 7.8})$$

Dónde:

$E_s$  es la energía superficial en  $\text{eV}/\text{\AA}^2$

$E_b$  es la energía de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en volumen expresada en eV

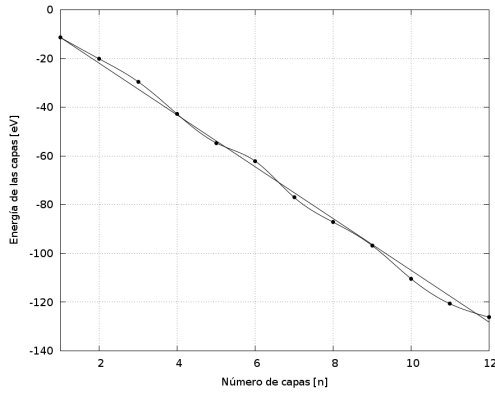
$E_n$  es la energía del sistema considerando  $n$  como el número de capas expresada en eV

$A$  es el área de la superficie de la celda en  $(\text{\AA}^2)$

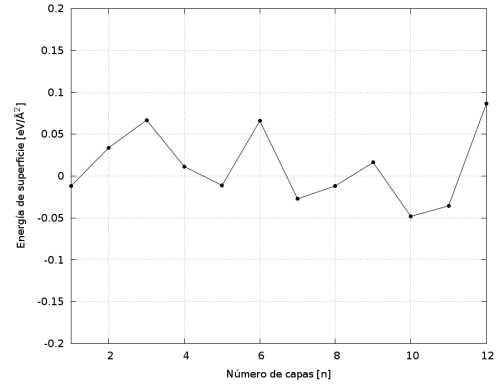
$n$  es el número de capas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en la dirección (0001)

La ecuación 7.8 representa el valor de la energía superficial calculado como la diferencia de energía entre un modelo con  $n$  capas ( $E_n$ ) menos la energía de  $n$  capas no enlazadas ( $n E_b$ ). Se puede considerar que la diferencia entre la  $E_s$  calculada para un modelo con  $n$  capas y la calculada para  $n-1$  capas representa la variación de la estabilidad de un modelo al agregar una capa. El valor del factor de ponderación de  $1/2$  considera la interacción entre las superficies inferior y superior. De esta manera, es aceptado que para modelar un sistema conformado por capas, se elige un modelo no por su valor mínimo de  $E_s$ , este se elige al considerar a partir de cuántas capas la variación de  $E_s$  es despreciable.

La Figura 7.20 a muestra los valores de  $E_n$  versus el número  $n$  de capas. Con estos datos se realizó una regresión lineal en donde el valor de la pendiente corresponde con  $E_b$ . El valor obtenido para  $E_b$  del estado magnético AF + + - - fue de -10.899 eV. La Figura 7.20.b muestra los valores de la energía superficial calculados con la ecuación 7.8. Se consideraron los valores de  $E_n$  para cada capa hasta llegar a 12 capas (o cuatro secuencias  $\text{O}_3\text{Fe-Fe}$ ). Se tiene el patrón  $\text{O}_3\text{Fe}_A\text{Fe}_B$ , en donde las energías superficiales más estables se obtienen para los modelos donde la superficie inferior termina con  $\text{O}_3$  o con  $\text{O}_3\text{Fe}_A$ , y las menos estables con el motivo  $\text{O}_3\text{-Fe}_A\text{-Fe}_B$ . Se puede notar que la variación máxima de la energía superficial se aproxima a  $0.14 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ .



a)



b)

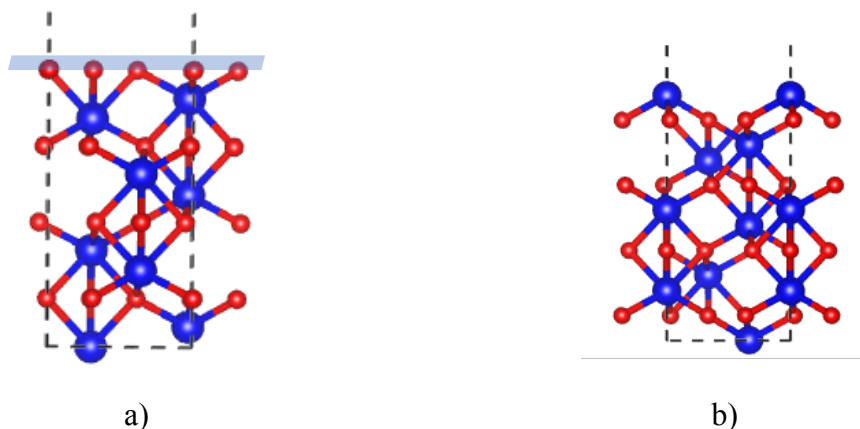
**Figura 7.20.** Número de capas *versus*: a)  $E_b$  y b)  $E_s$  del estado magnético AF + + - - de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la Tabla 7.6, se muestran los valores calculados de  $E_s$  respecto al espesor del modelo del estado magnético AF + + - - para una supercelda  $1 \times 1$  con 16 Å de vacío de la superficie de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) con O<sub>3</sub> expuestos.

**Tabla 7.6.** Energía superficial del estado magnético AF + + - - de la superficie de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) con O<sub>3</sub> expuestos.

Capas	$E_n$ (eV)	$E_s$ (eV/Å <sup>2</sup> )
1	-11.34868	-0.01173
2	-20.18611	0.03388
3	-29.57919	0.06680
4	-42.85015	0.01118
5	-54.66581	-0.01121
6	-62.12654	0.06583
7	-77.03704	-0.02721
8	-87.19604	-0.01178
9	-96.80677	0.01617
10	-110.46035	-0.04818
11	-120.74592	-0.03564
12	-126.22660	0.08660

Se determinó que una supercelda con 12 capas representa satisfactoriamente a la superficie de hematita, ya que con 12 capas se tienen suficientes grados de libertad para probar diferentes estados magnéticos y la variación máxima de la  $E_s$  es de 0.14 eV. Una vez que se determina el espesor de la superficie, otro grado de libertad es exactamente dónde se corta la superficie, pues dependiendo de ello, se tienen diferentes superficies expuestas. En este trabajo se probaron dos posibilidades: La primera, con dos superficies expuestas, una de ellas con terminación  $O_3$  (superior) y la otra con átomos de Fe terminales (inferior). A partir de este momento para facilitar la descripción del trabajo, a este modelo lo vamos a identificar como “ $O_3$  expuesto”. La segunda, con las dos superficies (superior e inferior) con átomos de Fe terminales; a este modelo lo nombraremos “Fe expuesto”. La Figura 7.21a muestra una supercelda  $1 \times 1$  con átomos de  $O_3$  expuestos sobre un plano paralelo al plano (0001) de la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001). En la Figura 7.21b se muestra una superficie con átomos de Fe expuestos.



**Figura 7.21.** Vista lateral de dos celdas hexagonales  $1 \times 1$  con 16 Å de vacío. a) Átomos de  $O_3$  expuestos. b) Átomos de Fe expuestos. En ambos casos se observan 12 capas de espesor para modelar la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001).

En la Tabla 7.7 se muestra la energía mínima para las diferentes terminaciones superficiales:  $O_3$  y Fe expuestos usando una celda hexagonal  $1 \times 1$  para los estados magnéticos AF y FM de la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001). El estado magnético AF + + – – con Fe expuestos es el modelo más estable.

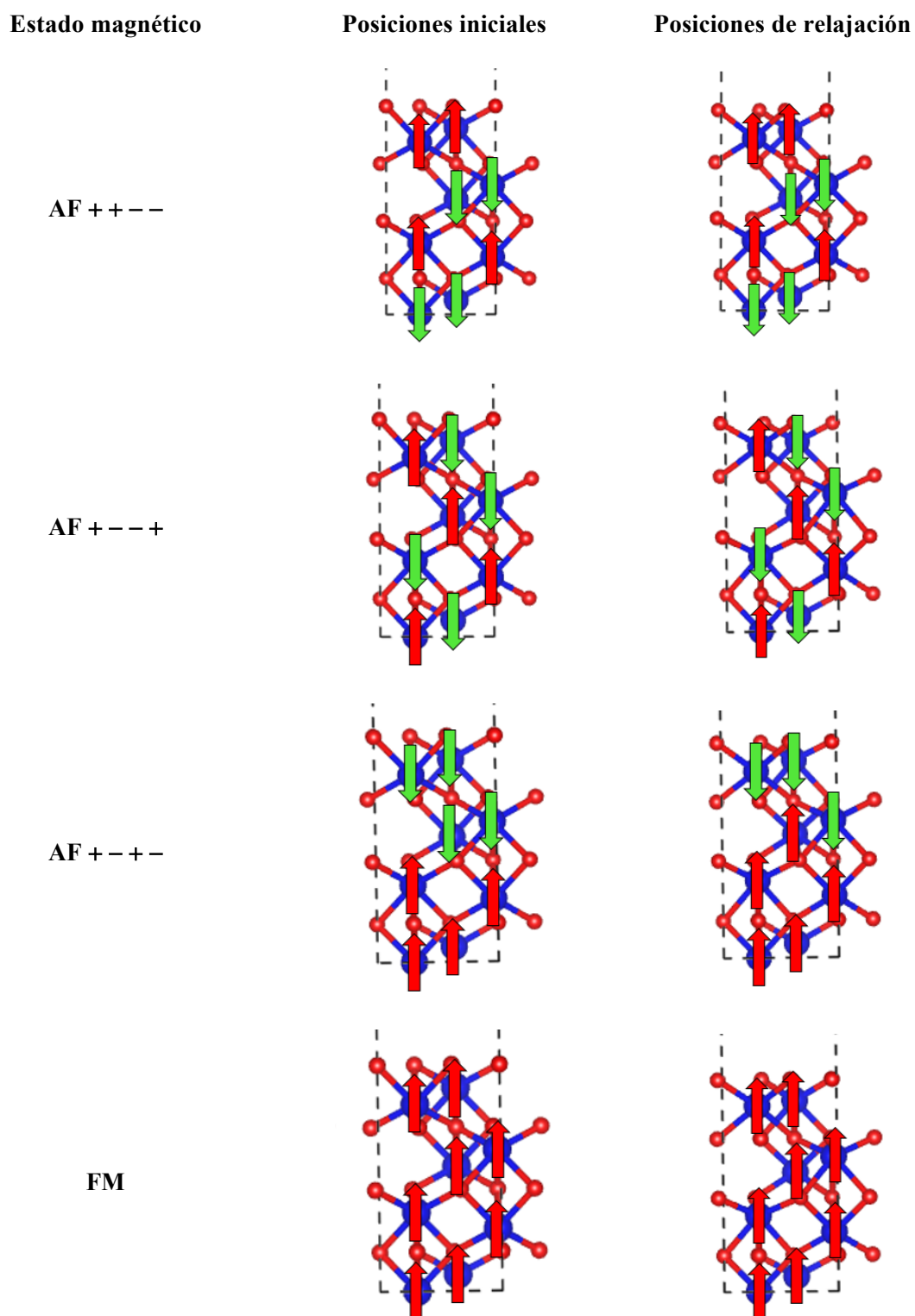
**Tabla 7.7.** Energía mínima total (eV) de los estados magnéticos AF y FM para la Supercelda  $1 \times 1$  de la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) para los casos en donde el  $\text{O}_3$  y Fe están expuestos. EM=Estado magnético.

Estado magnético (EM)	$\text{O}_3$ expuestos		Fe expuestos	
	Energía (eV)	EM final	Energía (eV)	EM final
AF + + - -	4.59	AF	0.0	AF
AF + - + -	6.33	Ferri- magnetico	2.27	AF
AF + - - +	0.64	AF	1.26	AF
FM	8.68	FM	3.91	FM

### 7.2.1 Supercelda $1 \times 1$ con O expuestos de la superficie de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0001)

En esta sección se muestran los resultados para una supercelda  $1 \times 1$  con  $16 \text{ \AA}$  de vacío y 12 capas con 20 átomos (8 de Fe y 12 O) con los  $\text{O}_3$  expuestos, tal como se observa en la Figura 7.22. Después de la optimización geométrica se observan los átomos ligeramente desplazados y comprimidos, en consecuencia, la estructura de la superficie se comprime.

En la Tabla 7.8 se muestra el arreglo de los momentos magnéticos para los estados AF y FM para cada uno de los átomos de Fe. Por medio del programa VASP es posible identificar las posiciones de cada uno de los átomos después de la relajación iónica. La posición 1Fe, corresponde a la posición más profunda de los átomos de Fe en la supercelda, a diferencia de 8Fe que es el átomo de Fe más expuesto de la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001). Los átomos de Fe cercanos a la superficie presentan un momento magnético menor que los de volumen, independientemente del estado magnético del sistema. Los estados magnéticos iniciales se conservan después de la optimización geométrica en todos los casos excepto para el estado AF + - + -, el cual inicia con el estado mencionado y termina con un estado ferri-magnético, tal como se observa en la Figura 7.22. El estado magnético de menor energía presenta “capas” de momentos magnéticos con la dirección alternada.



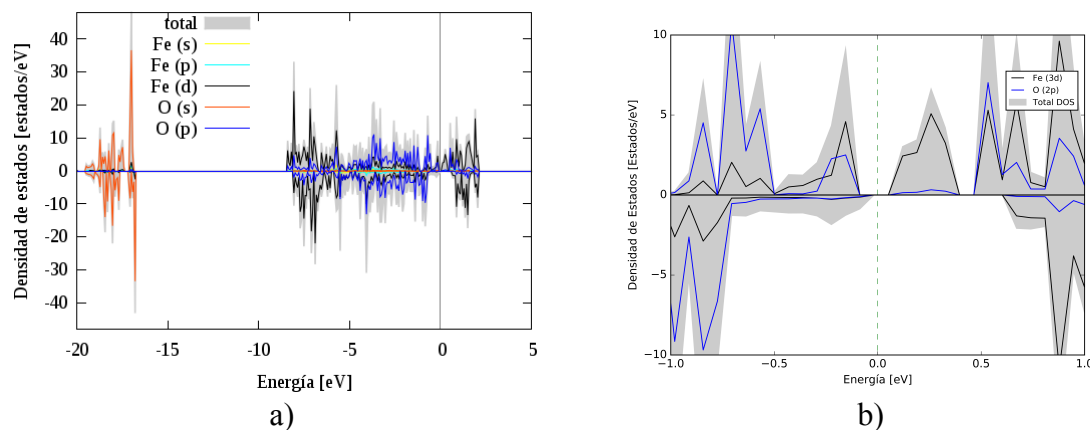
**Figura 7.22.** Vista lateral de las superceldas  $1 \times 1$  con átomos de  $O_3$  expuestos de los estados magnéticos AF y FM. a) Posiciones iniciales. b) Posiciones después de la relajación. Las flechas indican la dirección del momento magnético por átomo de Fe.

**Tabla 7.8.** Momento magnético ( $\mu_B$ ) de los átomos de Fe de los estados AF y FM de la Supercelda  $1 \times 1$  de la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) con  $\text{O}_3$  expuestos.

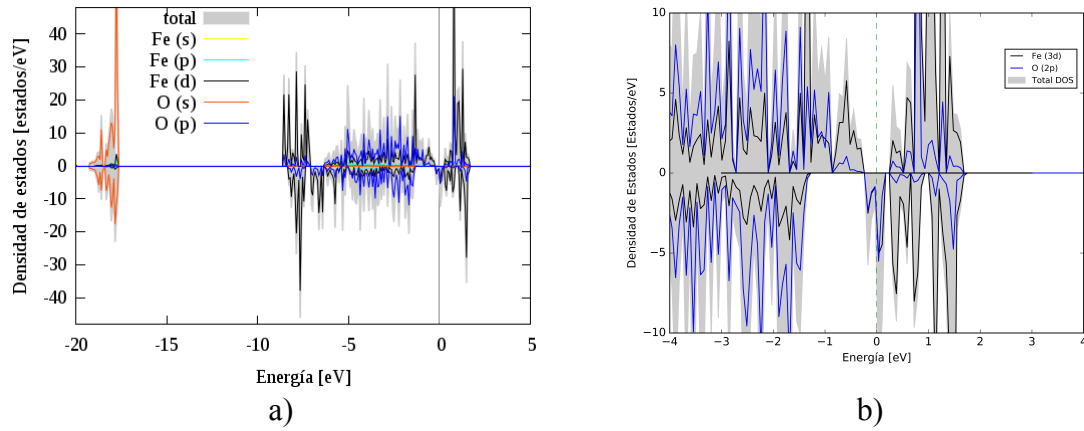
Posición del Fe	AF + + - - ( $\mu_B$ )	AF + - - + ( $\mu_B$ )	AF + - + - ( $\mu_B$ )	FM ( $\mu_B$ )
8Fe	3.044	-2.920	-3.042	2.901
7Fe	4.068	4.036	-4.231	4.209
6Fe	-4.177	-4.219	-4.259	4.331
5Fe	-4.184	4.242	4.308	4.372
4Fe	4.189	-4.245	4.275	4.348
3Fe	4.166	4.244	4.317	4.347
2Fe	-4.076	-3.860	4.146	3.965
1Fe	-4.443	4.229	4.342	4.335

### 7.2.1.1 PDOS con O expuestos de la superficie de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0001)

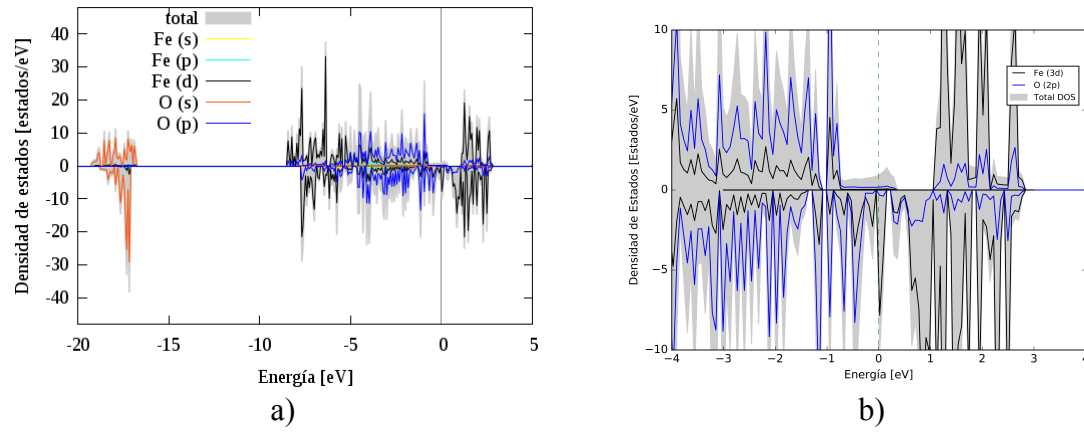
Las Figuras 7.23-7.26 muestran la DOS obtenidas para el método PBE +  $U$  con el valor de  $U_{efe} = 4.3$  eV para la superficie de hematita con átomos de  $\text{O}_3$  expuestos correspondiente a los estados magnéticos AF y FM. La Figura 7.23 muestra la densidad de estados proyectada para la superficie con  $\text{O}_3$  expuestos y un estado anti-ferromagnético AF + + - -. Esta superficie presenta una brecha energética de apenas 0.054 eV. Las densidades de estado para los estados magnéticos de la superficie considerados no muestran brechas de energía (Figuras 7.24 - 7.26) por lo que se infiere que tienen un carácter metálico. Para el caso de la hematita, la superficie muestra una reducción de la brecha de energía con respecto al material en volumen.



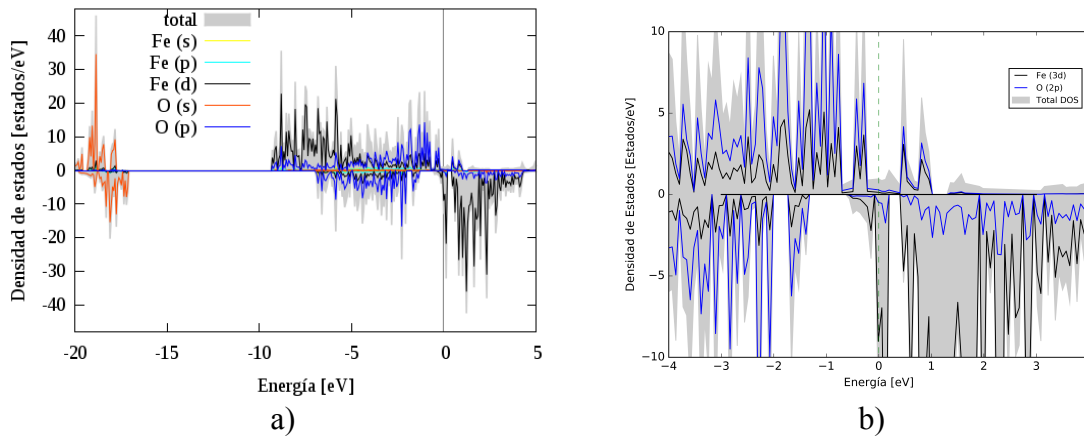
**Figura 7.23.** a) PDOS de la superficie  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) con  $\text{O}_3$  expuestos usando el método PBE +  $U_{efe} = 4.3$  eV para el estado magnético AF + + - -. b) Acercamiento de la PDOS. Se tiene un gap de 0.054 eV.



**Figura 7.24.** a) PDOS de la superficie  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) con  $\text{O}_3$  expuestos usando el método PBE+  $U_{\text{efe}} = 4.3$  eV para el estado magnético AF  $+-+$ . b) Acercamiento de la PDOS.



**Figura 7.25.** a) PDOS de la superficie  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) con  $\text{O}_3$  expuestos usando el método PBE +  $U_{\text{efe}} = 4.3$  eV para el estado magnético AF  $+-+$ . b) Acercamiento de la PDOS.



**Figura 7.26.** a) PDOS de la superficie  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) con  $\text{O}_3$  expuestos usando el método PBE+  $U_{\text{efe}} = 4.3$  eV para el estado magnético FM. b) Acercamiento de la PDOS.

### 7.2.2 Supercelda 1×1 de la superficie de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0001) con Fe expuestos

En la Tabla 7.9 se muestran los valores del momento magnético a partir de la posición de los átomos de Fe en la supercelda 1×1 para los estados magnéticos AF y FM. En general, los átomos de Fe superficiales presentan un momento magnético ligeramente menor a los de los átomos de Fe internos debido a la disminución de la coordinación. El momento magnético inicial se mantiene después de la optimización geométrica. El estado AF + + – – es el más estable, donde los momentos magnéticos entre las capas Fe y O se alternan (+ – + –) ver Figura 7.27.

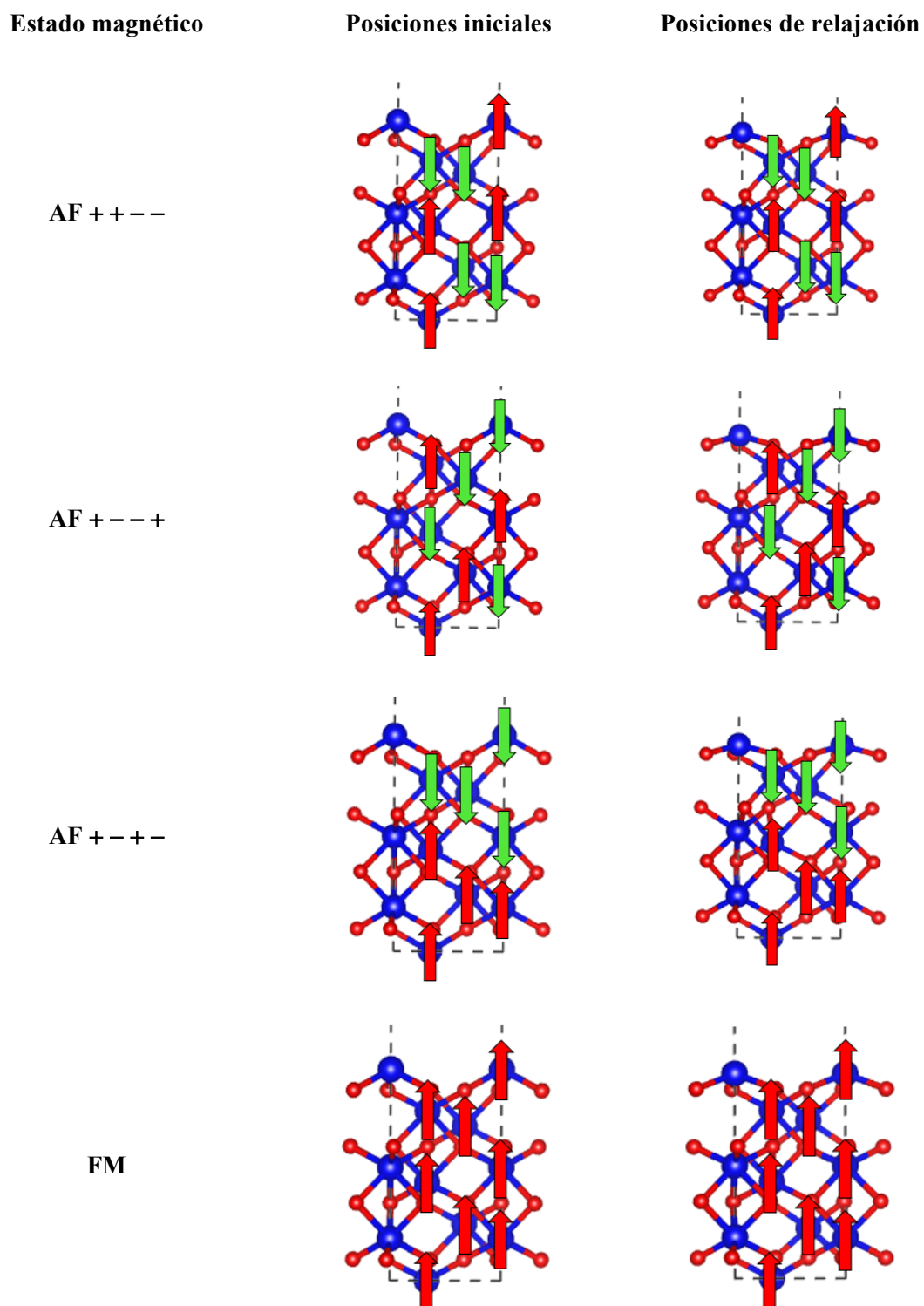
**Tabla 7.9.** Momento magnético ( $\mu_B$ ) de los átomos de Fe de los estados magnéticos AF y FM.

Posición del Fe	AF + + – – ( $\mu_B$ )	AF + – – + ( $\mu_B$ )	AF + – + – ( $\mu_B$ )	FM ( $\mu_B$ )
8Fe	4.003	-4.095	-4.197	4.484
7Fe	-4.195	-4.358	-4.338	4.134
6Fe	-4.213	4.242	-4.339	4.288
5Fe	4.211	-4.306	-4.292	4.338
4Fe	4.213	4.284	4.300	4.338
3Fe	-4.211	-4.262	4.325	4.332
2Fe	-4.204	4.323	4.320	4.304
1Fe	3.979	4.156	4.367	3.216

Supercelda 1×1 de la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) con Fe expuestos.

En la Figura 7.27 se muestran superceldas de 1×1 de 12 capas con Fe expuestos para la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) para los estados magnéticos AF y FM. Después de la optimización geométrica, los estados AF se comprimen a diferencia del estado FM que se estira ligeramente. Los átomos de Fe de la cuarta capa tienden a acercarse a los de la tercera. El estado magnético AF + + – – se describe de la siguiente manera: la distancia entre los átomos de Fe expuestos y los átomos de O de la segunda capa es de 0.868 Å. La distancia entre los átomos de Fe expuestos y los de Fe de la tercera capa es de 1.737 Å. La distancia entre los O de la segunda y los de la tercera capa es de 0.868 Å. La distancia entre los Fe de la tercera capa y los de la cuarta capa es de 0.573 Å.

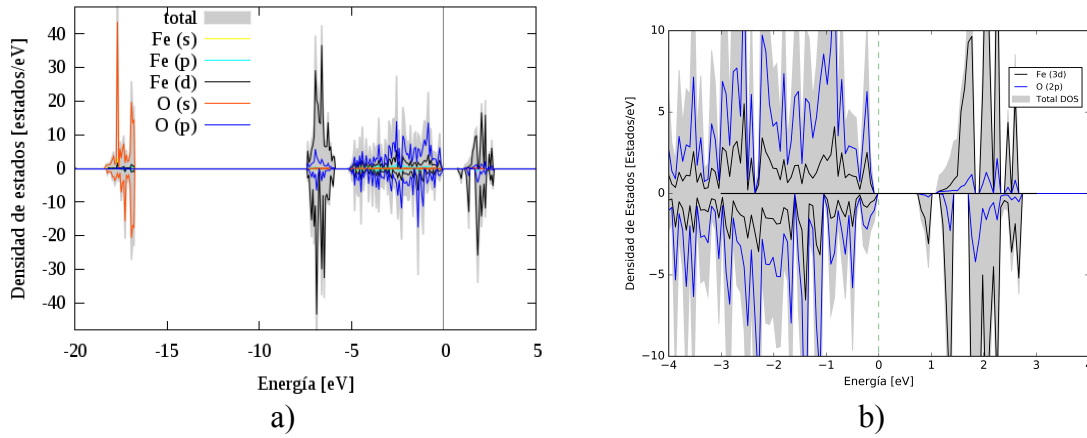




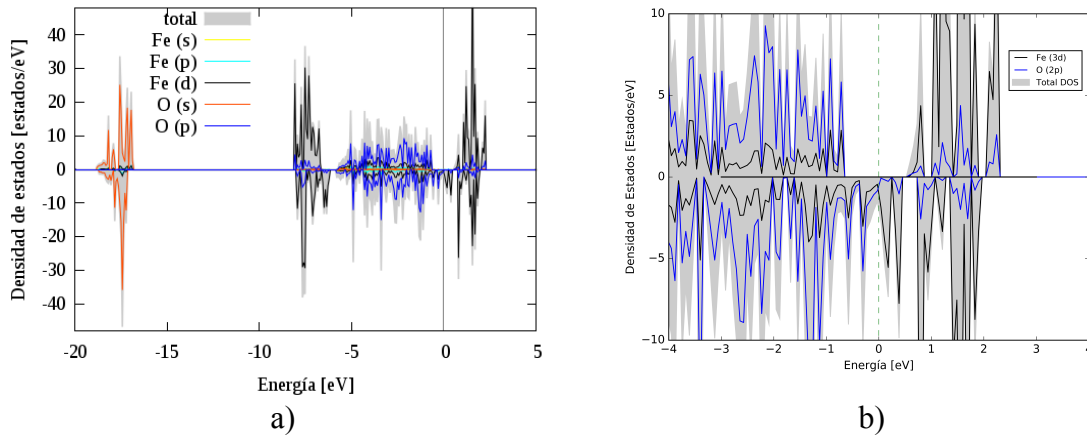
**Figura 7.27.** Vista lateral de dos celdas hexagonales  $1 \times 1$ . a) Posición de los átomos de Fe expuestos en condiciones iniciales. b) Posición después de la relajación iónica. Se observan 12 capas de espesor de la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001).

### 7.2.2.1 PDOS con Fe expuestos de la superficie de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0001)

Las Figuras 7.28-7.31 muestran la DOS de una supercelda  $1\times 1$  con átomos de Fe expuestos en la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) para los estados magnéticos AF y FM. El estado de menor energía es el AF  $++--$  y presenta un gap de 0.74 eV, es decir, la superficie presenta una reducción de la brecha de energía con respecto al volumen (2.08 eV), lo cual disminuye la energía de excitación para formar los portadores de carga electrón-hueco.



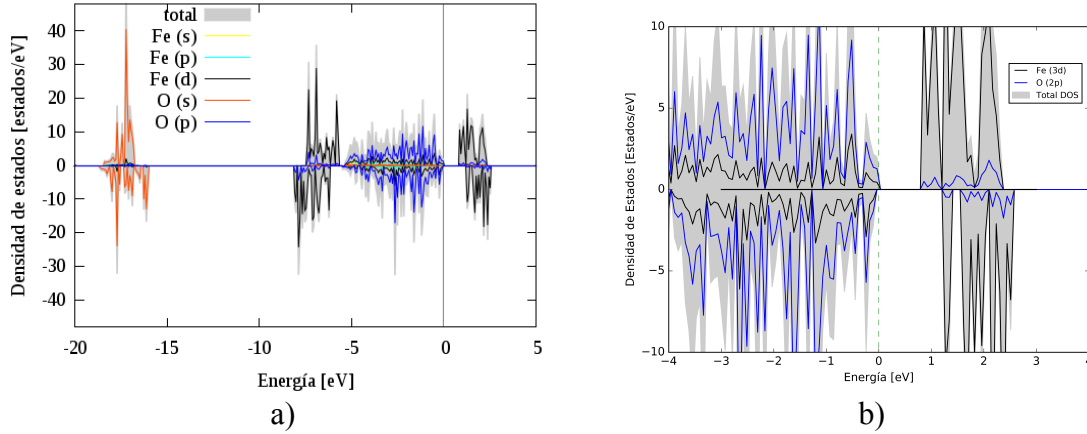
**Figura 7.28.** a) PDOS de la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) con Fe expuestos calculada con el método PBE +  $U_{efe} = 4.3$  eV para el estado magnético AF  $++--$ . b) Acercamiento de la PDOS. Se tiene un gap de 0.74 eV.



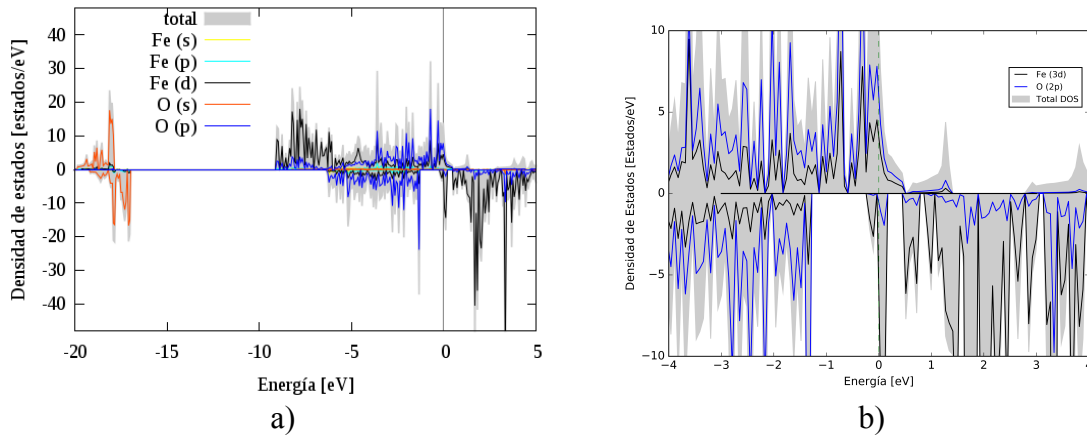
**Figura 7.29.** a) PDOS de la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) con Fe expuestos calculada con el método PBE +  $U_{efe} = 4.3$  eV para el estado magnético AF  $+--+$ . b) Acercamiento de la PDOS.

El estado AF  $+--+$  presenta una brecha de energía prohibida de 0.79 eV. Los demás estados muestran un estado metálico, el cual no tiene interpretación física, sino más bien es un defecto de la metodología usada, que precisa usar valores  $U_{efe} > 4.3$  eV para el caso de la

superficie de la hematita, independientemente de la terminación superficial usada. Para los sistemas que presentan una brecha de energía, el máximo de la banda de valencia tiene una fuerte componente de estados O  $2p$ , mientras que el mínimo de la banda de conducción tiene un carácter de Fe  $3d$ .



**Figura 7.30.** a) PDOS de la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) con Fe expuestos y el método PBE +  $U_{\text{efe}} = 4.3$  eV para el estado magnético AF  $++--$ . b) Acercamiento de la PDOS. Se tiene un gap de 0.79 eV.



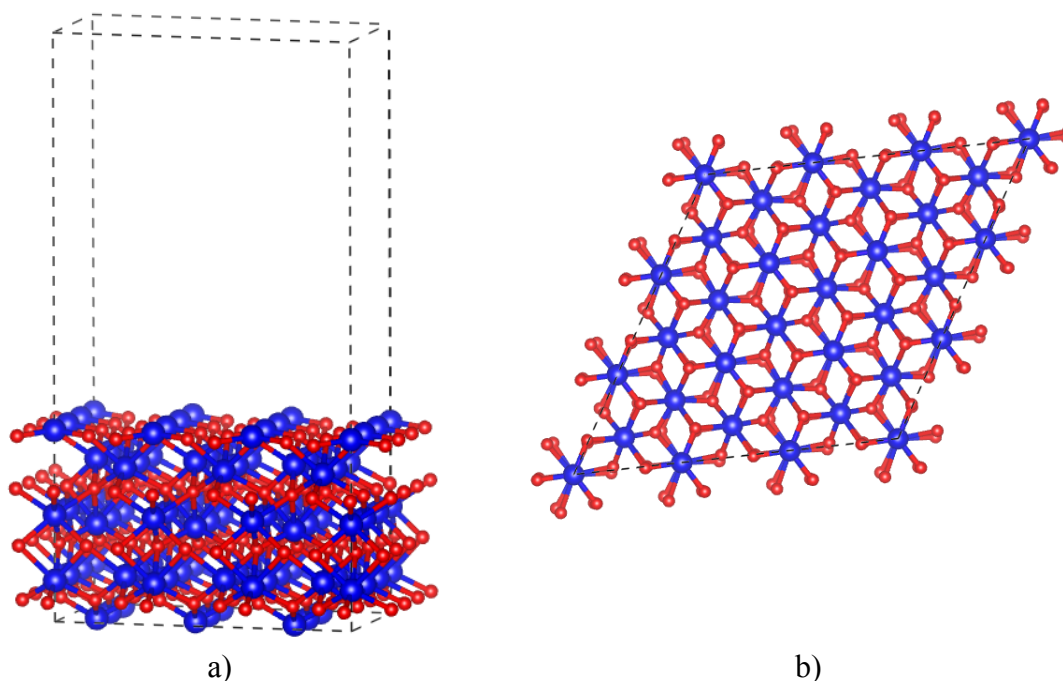
**Figura 7.31.** a) PDOS de la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) con Fe expuestos calculada con el método PBE +  $U_{\text{efe}} = 4.3$  eV para el estado magnético FM. b) Acercamiento de la PDOS.

#### 7.2.4 Supercelda $3 \times 3$ de la superficie de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0001)

A partir de los resultados obtenidos, se utilizó una supercelda  $3 \times 3$  con 16 Å de vacío y 12 capas para describir la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) con el estado magnético AF  $++--$ , correspondiente al de menor energía. Al igual que en la supercelda  $1 \times 1$ , en este caso se utilizó

el método PBE +  $U$ . La estructura de la superficie consiste de 180 átomos (72 átomos de Fe y 108 átomos de O).

La distancia de separación entre las capas muestra la siguiente relación: 1) Entre los Fe expuestos y los átomos de O de la segunda capa es de 0.867 Å. 2) La distancia entre los Fe expuestos y los átomos de Fe de la tercera capa es de 1.734 Å. 3) La distancia entre los átomos de O, de la segunda y los Fe de la tercera capa es de 0.867 Å. 4) La distancia entre los átomos de Fe de la tercera capa y los Fe de la cuarta es de 0.572 Å. 5) La distancia entre la capa de Fe expuestos con respecto a la cuarta capa de Fe es de 2.306 Å. Por último. 6) La distancia entre capas de Fe expuestos con respecto de la quinta capa es de 3.174 Å. A partir de esta capa las distancias se repiten, confirmando la simetría del sistema.



**Figura 7.32.** a) Vista lateral. b) Vista superior de la supercelda 3×3 de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la dirección (0001). Se observan las doce capas (4 de O y 8 de Fe).

La Figura 7.32 muestra la supercelda optimizada del estado magnético AF + + - -. La secuencia de apilamiento inicial -FeO<sub>3</sub>Fe- se mantiene después de la optimización. La separación entre los átomos de los Fe más expuestos y los de O de la segunda capa es de 0.543 Å, es decir, se acortó. La distancia de los átomos de los Fe más expuestos y los de Fe de la tercera capa también se acortó (1.483 Å). La distancia entre los O de la segunda y los

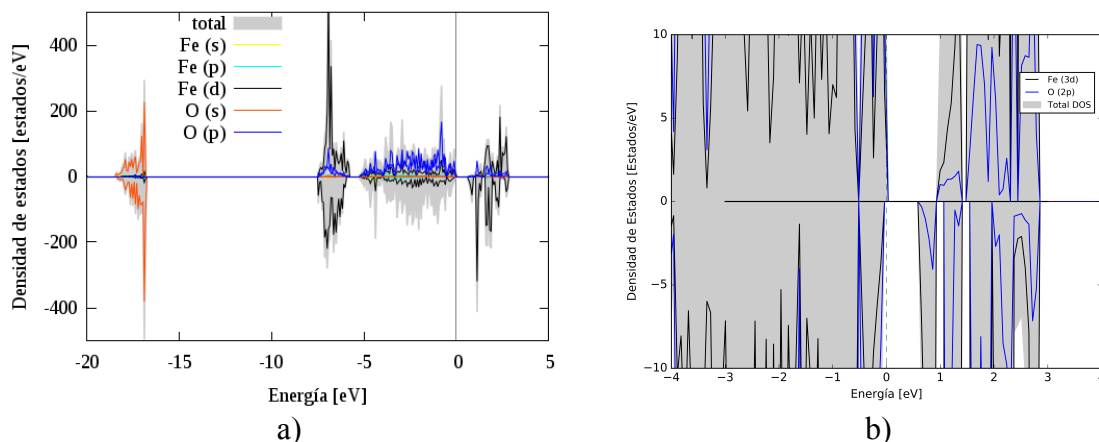
Fe de la tercera capa es de 0.940 Å. Después de la optimización geométrica se observan los átomos ligeramente desplazados y comprimidos, esto es, el espesor de la superficie se comprime ligeramente.

En la Tabla 7.10 se muestran los valores promedio del momento magnético en  $\mu_B$  a partir de la posición de los átomos de Fe expuestos en una supercelda  $3 \times 3$  para el estado magnético AF + + - - de la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001). Estos valores son prácticamente los mismos que se obtuvieron para el sistema de  $1 \times 1$ . Los Fe superficiales presentan un momento magnético ligeramente menor a los Fe internos, apenas de 0.18  $\mu_B$ .

**Tabla 7.10.** Momento magnético ( $\mu_B$ ) de los átomos de Fe para el estado magnético AF + + - - de una supercelda  $3 \times 3$  de la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) con Fe expuestos.

Posición del Fe	AF + + - - ( $\mu_B$ )
8Fe	3.997
7Fe	-4.192
6Fe	-4.218
5Fe	4.173
4Fe	4.169
3Fe	-4.172
2Fe	-4.179
1Fe	3.981

La Figura 7.33 muestra la PDOS de la supercelda  $3 \times 3$  para el estado AF + + - - con Fe expuestos en la superficie. La PDOS presenta varias regiones bien definidas. La región de -5.23 a 0.0 eV corresponde a la banda de valencia en donde existe una hibridación de los estados Fe  $3d$  y O  $2p$ , destaca en la PDOS con spin-up el dominio del estado O  $2p$  y en el spin-down el dominio del estado Fe  $3d$ . La región de la banda de conducción está entre 0.58 y 2.86 eV, con un dominio de la PDOS con el spin down del estado Fe  $3d$ .



**Figura 7.33.** a) DOS de la supercelda  $3 \times 3$  de la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) y el método PBE +  $U$  para el estado magnético AF + + - -. b) Acercamiento de la PDOS. El gap es de 0.59 eV.

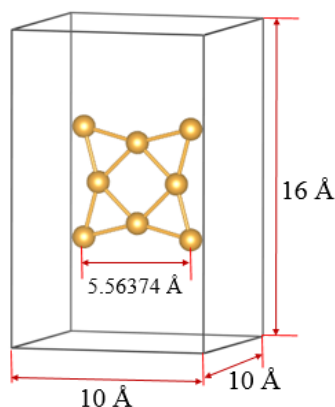
La superficie de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0001) para el estado magnético AF + + - -, modelada con una supercelda  $3 \times 3$  con 180 átomos, presenta una energía mínima total de -1184.3601 eV y un estrechamiento de 1.41 eV de la brecha de energía respecto a la estructura en volumen. A partir del análisis de carga de Voronoi, los átomos de Fe ceden carga a los átomos de Oxígeno, la transferencia de carga del átomo de Fe es 1.35. El valor del gap de la superficie  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0001) es de 0.59 eV, lo que significa que es más fácil generar los portadores de carga sobre la superficie que en el cristal de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

### 7.3 Cúmulos de $\text{Au}_8$

Las propiedades de los cúmulos de Au son muy diferentes a las que exhibe el Au en volumen, debido a que los cúmulos presentan enlaces insaturados, lo que le confiere una reactividad adicional [22, 23, 26]. Para el estudio de las propiedades electrónicas y geométricas de los cúmulos de  $\text{Au}_8$  se realizaron cálculos en los que se probaron diferentes geometrías de inicio, para este fin se varió la forma y la multiplicidad de espín. Con el fin de reducir el número de estructuras posibles, se construyeron estructuras a partir de las publicadas, considerando solo las geometrías más estables [43, 52].

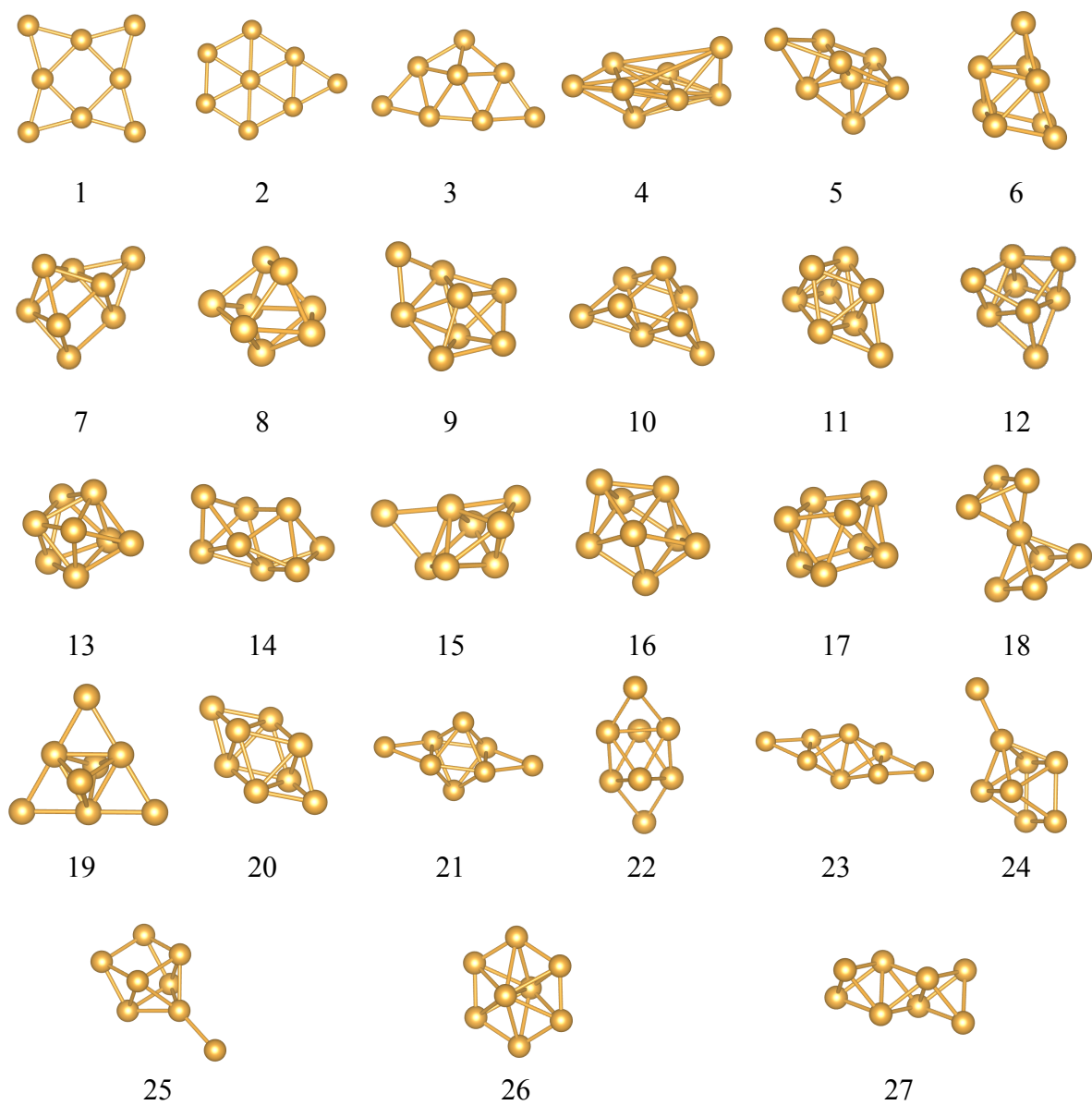
Se construyó una celda con dimensiones de  $10 \times 10 \times 16 \text{ \AA}$ , en ella, se localizaron los cúmulos propuestos, ver Figura 7.34 y 7.35.

La Figura 7.35 muestra 27 estructuras optimizadas de  $\text{Au}_8$  ordenadas de acuerdo a su estabilidad energética. Los cúmulos más estables son planos. La Tabla 7.11 presenta los valores de energía mínima total para los 27 diferentes cúmulos de  $\text{Au}_8$  asociados a las estructuras de la Figura 7.35.



**Figura 7.34.** Cúmulo de  $\text{Au}_8$  contenido en una caja.

La multiplicidad de espín del estado basal para cúmulos de  $\text{Au}_n$  con número de átomos pares es singlete, mientras que para los impares es doblete. La estabilidad de los cúmulos tiene el siguiente orden: 1) Para cúmulos pares es: singlete > triplete > quinteto > septeto. 2) Para cúmulos impares es: doblete > cuarteto > sexteto > octeto [31]. Sin embargo, los cúmulos de  $\text{Au}_n$  presentan una estabilidad adicional debido a los efectos relativistas, incluidos implícitamente en las bases de ondas planas aumentadas (PAW), por lo cual, abrir capas es energéticamente costoso.



**Figura 7.35.** Geometrías ordenadas a partir de los valores de la energía mínima total de los 27 cúmulos de  $\text{Au}_8$  calculados en este trabajo. La estructura más estable es la 1.



**Tabla 7.11.** Energía mínima total de los cúmulos de Au<sub>8</sub>.

Orden de la estructura propuesta Au <sub>8</sub>	Energía (eV)
1	0.00
2	0.33
3	0.48
4	0.48
5	0.51
6	0.57
7	0.57
8	0.57
9	0.57
10	0.57
11	0.57
12	0.59
13	0.72
14	0.72
15	0.73
16	0.84
17	0.96
18	1.15
19	1.17
20	1.32
21	1.82
22	1.82
23	1.83
24	2.15
25	2.15
26	2.23
27	2.93

La energía de atomización es la energía necesaria para separar una molécula en todos sus átomos constituyentes en estado fundamental. Para calcular esta energía se utilizó la siguiente ecuación:

$$EA = nE(Au_1) - E(Au_n) \quad (\text{Ec. 7.9})$$

Donde

$EA$  es la energía de atomización (eV)

$E(Au_n)$  es la energía total del cúmulo de Au<sub>n</sub> (eV)

$E(Au_1)$  es la energía total de un átomo de Au en estado fundamental (eV)

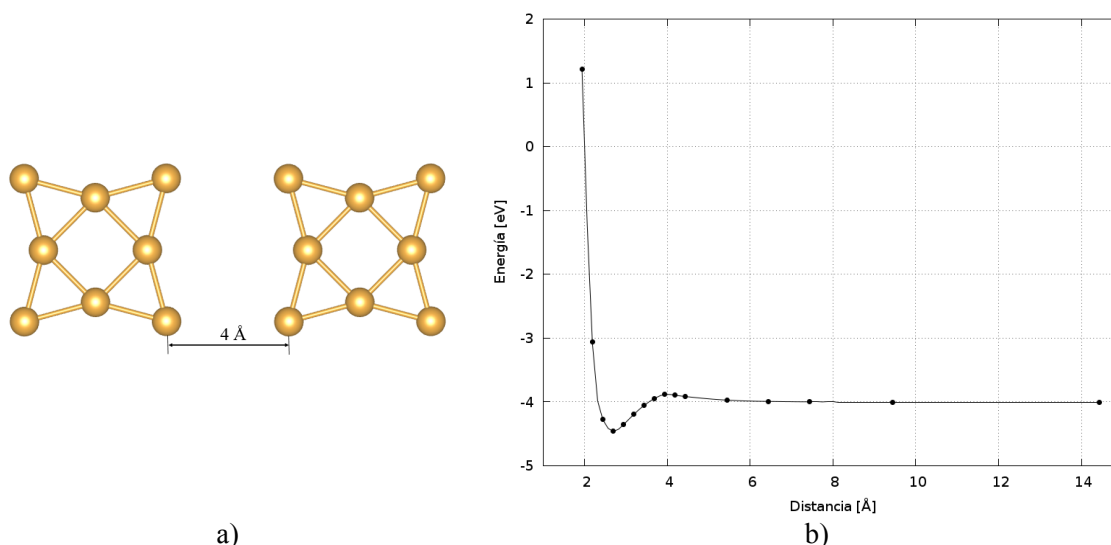
$n$  es el número de átomos del cúmulo

La Tabla 7.12 muestra algunas de las propiedades electrónicas del cúmulo de Au<sub>8</sub> más estable. El cúmulo presenta una estructura plana en cuyos extremos se encuentran cuatro triángulos simétricos.

**Tabla 7.12.** Propiedades del cúmulo Au<sub>8</sub>. EA es la energía de atomización.

Cúmulo	Estado electrónico /grupo puntual	d(Au—Au) [Å]	Energía total [eV]	EA [eV]
Au <sub>8</sub>	<sup>1</sup> A <sub>g</sub> /D <sub>4h</sub>	2.88	-17.53334	15.20

Con el fin evitar las interacciones laterales repulsivas de los cúmulos de Au<sub>8</sub> cuando sean adsorbidos sobre la superficie de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001), es necesario considerar la variación de la interacción cúmulo-cúmulo con la distancia.



**Figura 7.36.** a) Dos cúmulos de Au<sub>8</sub> separados por una distancia de 4 Å. b) Distancia de separación Au<sub>8</sub>-Au<sub>8</sub> versus la energía de interacción entre los cúmulos.

La Figura 7.36 muestra un esquema de dos cúmulos de Au<sub>8</sub> y la distancia mínima necesaria (6 Å) a la cual dejan de interactuar. Esta distancia asegura que los cúmulos Au<sub>8</sub> no interactúan permitiendo conocer el tamaño de la celda del modelo periódico. La Figura 7.36a muestra que a la distancia de 6 Å los cúmulos de Au<sub>8</sub> no interactúan, adicionalmente, a una distancia de 2.7 Å se crean enlaces. La distancia mínima necesaria para que los cúmulos de Au<sub>8</sub> no interactúen entre sí es de 6 Å, por lo que la celda periódica debe garantizar que los cúmulos estén lo suficientemente separados de sus imágenes de celdas vecinas.

#### 7.4 Adsorción de $Au_8$ sobre la superficie de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0001)

Se adsorbió el cúmulo de  $Au_8$  más estable sobre la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) con los Fe expuestos modelada con una supercelda  $3\times 3$  con 16 Å de vacío para eliminar las interacciones en el eje z. Se propuso un acercamiento inicial de 2.0 Å de distancia entre el cúmulo de  $Au_8$  y el soporte. En la Figura 7.37 se muestra la adsorción de  $Au_8$  sobre las superceldas  $3\times 3$  que contienen Fe expuesto. Los sitios de adsorción preferentes se eligieron tomando en cuenta los sitios de menor energía reportados [15]. La energía de adsorción se calculó con la siguiente ecuación:

$$E_{ads} = E_{sup+Au_8} - (E_{sup} + E_{Au_8}) \quad (\text{Ec. 7.10})$$

Donde:

$E_{ads}$  representa la energía de adsorción del cúmulo de  $Au_8$  sobre la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001)

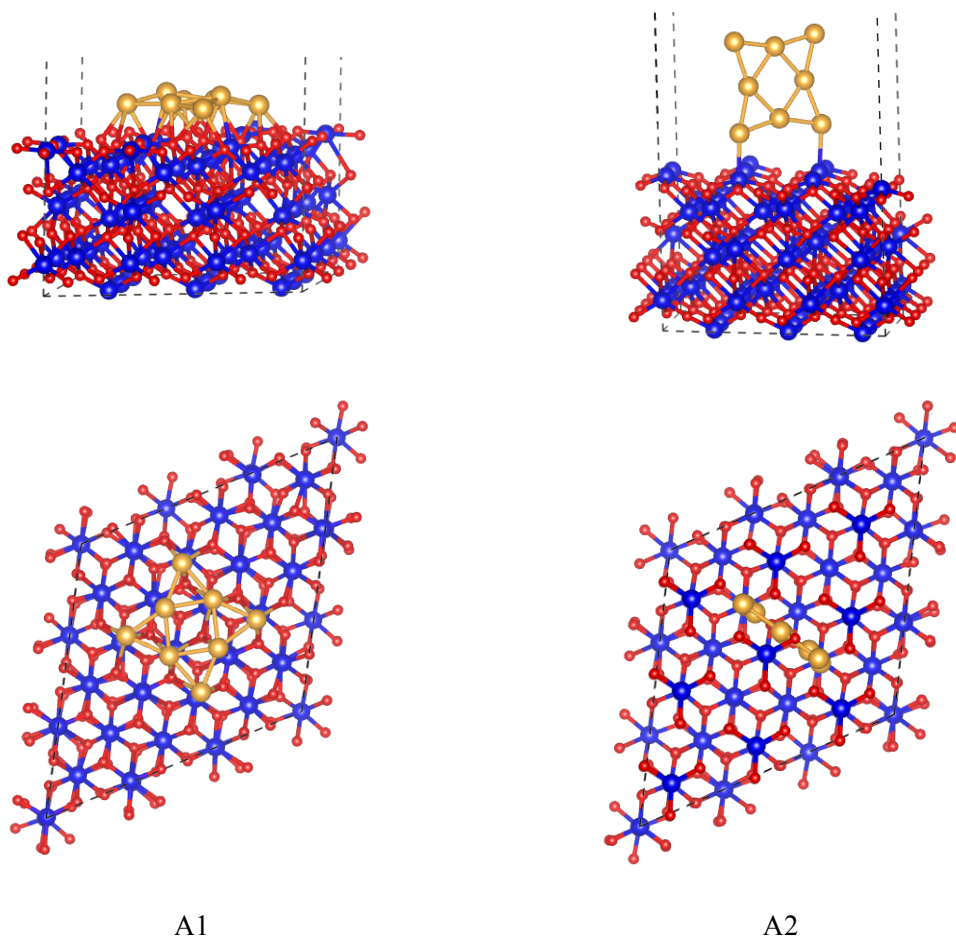
$E_{sup+Au_8}$  es la energía del modelo de la superficie  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) con el cúmulo de  $Au_8$  soportado

$E_{sup}$  es la energía de la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001)

$E_{Au_8}$  es la energía del cúmulo de  $Au_8$

Un valor negativo de la energía de adsorción indica que el estado adsorbido es termodinámicamente más estable que el estado no soportado.

En la Figura 7.37 se muestran los sitios de adsorción de  $Au_8$  sobre la superficie de la hematita. Se realizaron dos acercamientos diferentes del cúmulo a la superficie, ver los arreglos A1 y A2. Para el arreglo A1 se procuran que los sitios de adsorción de los átomos de Au sean los átomos de Fe. Para el arreglo A2, el cúmulo de  $Au_8$  se aproxima perpendicular a la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) sobre los átomos de Fe. Para cada modelo se aprecia una vista lateral y una superior del sistema relajado.



**Figura 7.37.** Sitios de adsorción (A1 y A2) del cúmulo de  $\text{Au}_8$  sobre la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001).

En la Tabla 7.13 se muestran las energías  $E_{\text{sup}+\text{Au}_8}$ ,  $E_{\text{Au}_8}$  y  $E_{\text{ads}}$  además de los valores de la distancia mínima entre el cúmulo de  $\text{Au}_8$  y los átomos de O y Fe más próximos del soporte. También se presenta la distancia promedio de los enlaces de Au—Au. El análisis de población de Voronoi muestra que al adsorber los cúmulos de  $\text{Au}_8$  sobre la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) se presenta una ligera transferencia de carga desde el  $\text{Au}_8$  hacia la superficie.

**Tabla 7.13.** Propiedades de la adsorción del cúmulo de  $\text{Au}_8$  en la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001).

Arreglo	$E_{\text{ads}}$ [eV]	d(min.) cúmulo – Fe [Å]	d(min.) cúmulo – O [Å]	d(Au—Au) Promedio [Å]	Carga/Átomo de Au [e/átomo]
A1	-1.9667	2.71	3.17	2.69	0.11
A2	-1.5605	2.64	3.54	2.66	0.04

La adsorción de Au<sub>8</sub> más estable se presenta cuando el cúmulo se acerca de manera paralela a la superficie, y el Au interactúa con los hierros superficiales. Se presenta una ligera transferencia de carga desde el cúmulo hacia el soporte

## 8. Conclusiones

- En este trabajo se estudió la adsorción del cúmulo de  $\text{Au}_8$  sobre la superficie más estable de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001). La estrategia que se utilizó fue caracterizar la hematita en volumen, identificar los estados magnéticos de menor energía para finalmente construir el modelo de la superficie y calcular la energía de adsorción.
- Los parámetros de red calculados para la estructura más estable de la hematita en volumen son  $a = b = 4.8147 \text{ \AA}$  y  $c = 13.1198 \text{ \AA}$ . Los parámetros corresponden a un estado antiferromagnético AF ++ --.
- La estabilidad energética de los estados magnéticos fue el siguiente AF ++ -- > AF +- -+ > AF -+ -+ > FM.
- Para los estados magnéticos AF ++ --, AF +- -+, AF -+ -+ y FM con valores de  $U_{efe} > 2.0 \text{ eV}$  se consigue reproducir cualitativamente los espectros de fotoemisión presentando en el máximo de la banda de valencia un dominio de los estados O 2p, así como la hibridación con los estados Fe 3d.
- Sin considerar el parámetro de Hubbard ( $U_{efe} = 0.0 \text{ eV}$ ), el máximo de la banda de valencia presentó un fuerte carácter Fe 3d, lo cual es incorrecto.
- Para el estado magnético AF ++ -- de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en volumen, el momento magnético ( $\bar{\mu}$ ) promedio por átomo de Fe pasó de  $3.6 \mu_B$  sin corrección ( $U_{efe} = 0.0 \text{ eV}$ ) a  $4.2 \mu_B$  cuando se tomó el valor de  $U_{efe} = 4.3 \text{ eV}$ .
- El momento magnético calculado tiene una diferencia de  $0.7 \mu_B$  respecto al valor experimental ( $4.9 \mu_B$ ).
- La brecha de energía prohibida también se modifica con la inclusión de  $U_{efe}$  en los cálculos, pues se obtiene una brecha de  $2.08 \text{ eV}$  la cual muestra una diferencia de  $0.08 \text{ eV}$  respecto al valor experimental de  $2.0 \text{ eV}$ . Sin embargo, cuando  $U_{efe} > 4.3 \text{ eV}$  la brecha energética y el momento magnético se incrementan y no existe una cota superior.
- La superficie de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) es descrita satisfactoriamente con 12 capas, lo cual impide que ambas superficies del modelo interactúen entre si y también presenta los suficientes grados de libertad para probar los estados magnéticos descritos.

- Para el modelo  $1 \times 1$  de la superficie  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001), el estado magnético AF  $++--$  heredado de la hematita en volumen fue el que presentó la menor energía, así mismo la brecha de energía calculada con el método PBE +  $U$  ( $U_{efe} = 4.3$  eV) para la superficie fue de 0.74 eV.
- Para el modelo  $3 \times 3$  de la superficie  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001), los momentos magnéticos se mantuvieron sin cambio, éstos correspondieron a los del modelo de la hematita en volumen con un estado magnético AF  $++--$ .
- Es más fácil generar los portadores de carga en una superficie que en un cristal de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , esto debido a que en el modelo  $3 \times 3$  de la superficie  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001), el cual contiene 180 átomos (72 Fe y 108 O), presentó una brecha energética de 0.59 eV la cual está 1.49 eV por debajo del modelo en volumen.
- La DOS calculada con el método PBE +  $U$  ( $U_{efe} = 4.3$  eV) para el modelo  $3 \times 3$  de la superficie  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) presentó la banda de valencia con un dominio de los estados O  $2p$  y una hibridación con los estados Fe  $3d$  en la parte intermedia. Además, el mínimo de la banda de conducción está claramente dominado por los estados Fe  $3d$ , al igual que en el volumen.
- La superficie  $3 \times 3$  conserva el orden inicial de los momentos magnéticos:  $\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow$ , el cual corresponde a un estado antiferromagnético AF  $++--$ .
- El cúmulo de  $\text{Au}_8$  más estable es plano con una multiplicidad de espín singlete.
- La interacción de los cúmulos de  $\text{Au}_8$  sobre la superficie  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) es exotérmica dando una energía de adsorción de -1.96 eV.
- Los átomos del cúmulo de  $\text{Au}_8$  interaccionan con los Fe superficiales más expuestos, sin embargo la transferencia de carga es apenas de 0.008e hacia la superficie  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001).
- La adsorción de  $\text{Au}_8$  es más intensa sobre una superficie de hematita que sobre una de  $\text{TiO}_2$  (-0.83 eV). El cúmulo interactúa con los átomos de Fe superficiales, los cuales presentan un momento magnético de  $4.0 \mu_B$  y eso explica en parte la elevada energía de adsorción y la actividad catalítica del sistema oro/hematita.

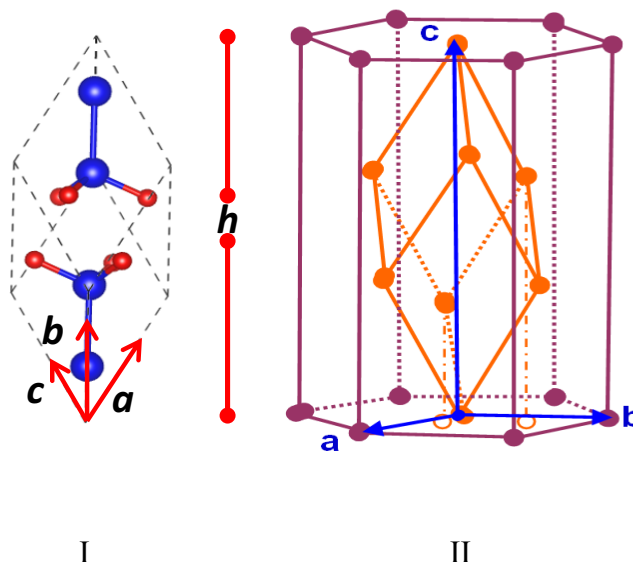
- Se estableció una metodología para caracterizar los estados magnéticos de la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001), indicando claramente cómo el estado magnético de la superficie modifica la estabilidad del sistema.
- Se propuso un modelo de cómo los electrones desapareados de la superficie de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001) favorecen la adsorción de  $\text{Au}_8$ .



## 9. Apéndices

### Apéndice A. Celda hexagonal y romboédrica

Los parámetros de red de una celda primitiva romboédrica son los vectores  $a = b = c$ , y los ángulos  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ . Se asocia una altura  $h$  a partir del vértice inferior y superior, los cuales se localizan en el plano inferior y superior de la celda hexagonal (Figura A1).



**Figura A.1.** I) Celda primitiva romboédrica de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, las esferas azules y rojas representan a los átomos de hierro y oxígeno, respectivamente. II) Celda primitiva romboédrica inscrita en una celda hexagonal (<http://www.globalsino.com/EM/page3546.html>).

La Figura A1.I muestra la estructura primitiva romboédrica de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en donde los átomos de Fe se encuentran localizados en la parte central del romboedro. La Tabla A.1 presenta los parámetros experimentales reportados en la literatura para la celda primitiva romboédrica de la hematita. Las posiciones de los átomos dentro de la celda unitaria hexagonal se pueden representar en términos de dos grados de libertad internos:  $z$  para el Fe y  $x$  para el O. La hematita pertenece al grupo espacial 167; con los hierros localizados en:  $0, 0, z$ ; y los átomos de oxígeno en:  $x, 0, 1/4$ .

A partir de los parámetros de red propuestos para la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por L. Pauling [49] se identificaron los vectores base, tanto de la celda primitiva romboédrica y los de la celda unitaria hexagonal.

**Tabla A.1.** Parámetros experimentales de la celda convencional de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Autor	a=b=c (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	Volumen (Å) <sup>3</sup>	c (Å)	x (Å)	z (Å)
Pauling et al. [49]	5.420	55.28	100.236	13.772	0.542	0.355
Pauling et al. [53]	5.430	55.28	100.792	13.761	0.292	0.105
Zachariasen W. H. [54]	5.431	55.23	100.713	13.760	0.250	0.645
Inter tablas [55]	5.038	65.23	100.725	13.772	0.3059	0.355

El volumen de la estructura de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en la representación de la celda primitiva romboédrica se obtiene a través del valor absoluto del producto mixto de los vectores  $v_1$ ,  $v_2$  y  $v_3$ . Para calcular este volumen se utilizó la siguiente ecuación:

$$Volumen = v_1 \cdot (v_2 \times v_3) \quad (\text{Ec. A.1})$$

Los vectores primitivos ( $v_1$ ,  $v_2$  y  $v_3$ ) de la celda romboédrica están relacionados con los parámetros de la celda convencional o celda unitaria hexagonal a través de las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} v_1 &= \frac{a}{2} \left( -i + j + \frac{c}{a} k \right) \\ v_2 &= \frac{a}{2} \left( +i - j + \frac{c}{a} k \right) \\ v_3 &= \frac{a}{2} \left( +i + j - \frac{c}{a} k \right) \end{aligned} \quad (\text{Ec. A.2})$$

Por ejemplo, para los parámetros de Pauling et al.,  $a = b = 5.42 \text{ Å}$ ,  $c = 13.772 \text{ Å}$  y  $c/a = 2.54096$ , los vectores primitivos son:

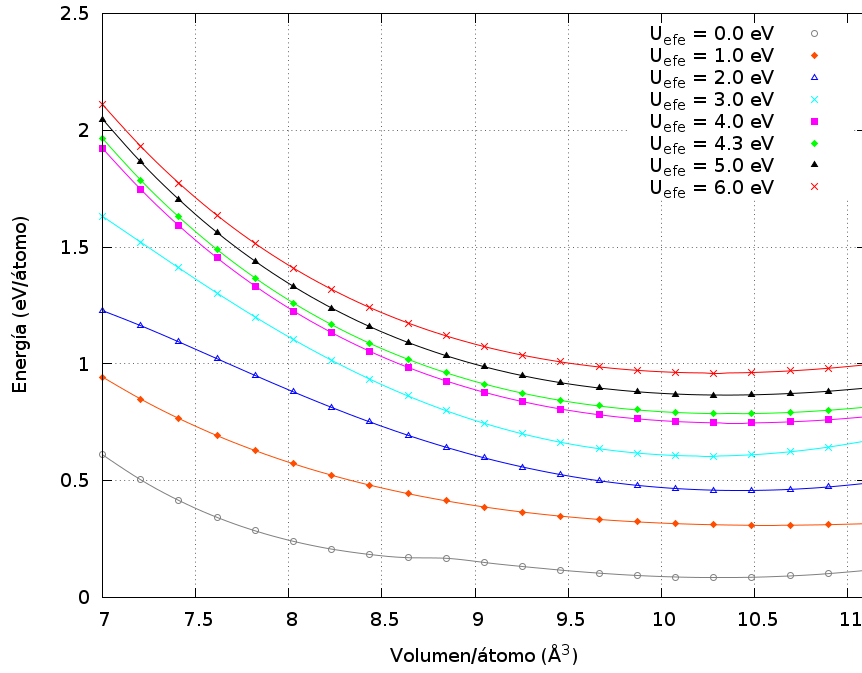
$$\begin{aligned} v_1 &= 2.71(-i + j + 2.54096k) \text{ Å} \\ v_2 &= 2.71(+i - j + 2.54096k) \text{ Å} \\ v_3 &= 2.71(+i + j - 2.54096k) \text{ Å} \end{aligned} \quad (\text{Ec. A.3})$$

Resolviendo la ecuación A.1 se obtiene un volumen experimental de la celda primitiva romboédrica de  $100.236 \text{ Å}^3$ .

## Apéndice B. Los estados magnéticos de la $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y su dependencia con el valor de $U_{efe}$

En este apéndice se presentan los principales resultados para cada uno de los estados magnéticos de la hematita en volumen cuando se incluye el parámetro de Hubbard. El estado anti-ferromagnético AF + - - - es el más estable energéticamente, por lo cual se presenta en la sección de Resultados de esta tesis. Los demás estados magnéticos estudiados se presentan a continuación.

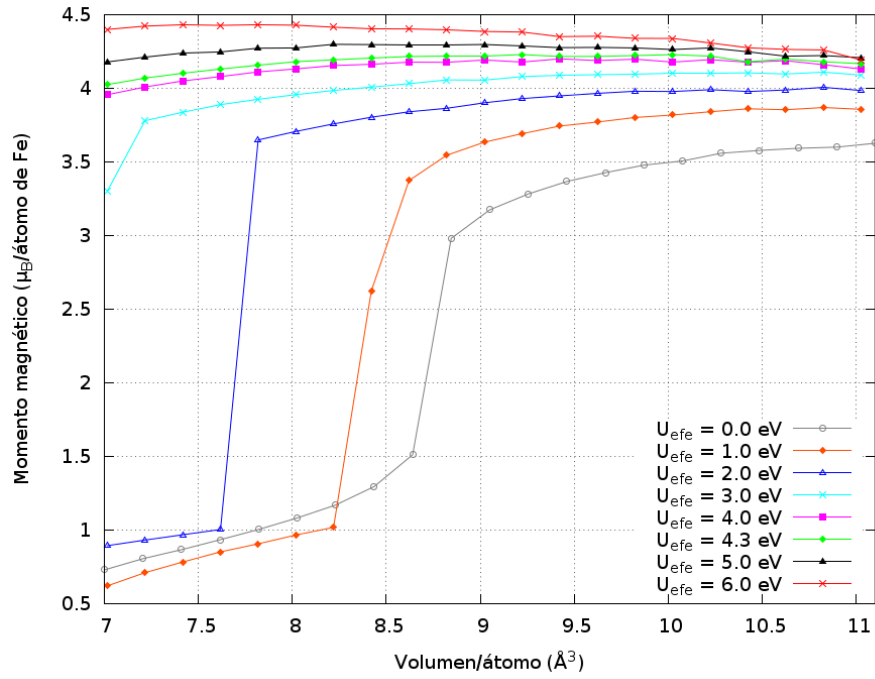
### Estado magnético AF + - - +



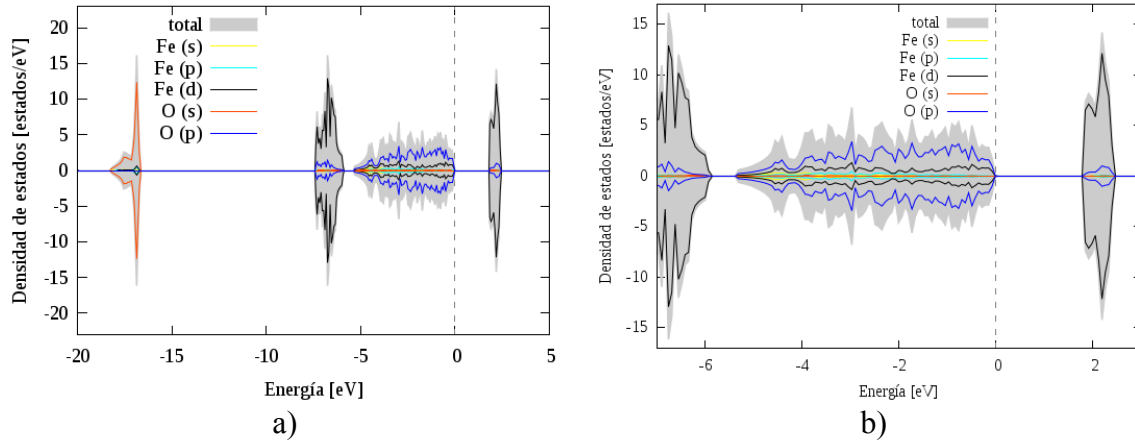
**Figura B1.** Volumen por átomo *versus* energía total asociada a los valores de  $U_{efe}$  y al estado magnético AF + - - + con el método PBE +  $U$  de la celda primitiva romboédrica de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabla B1.** Valores de volumen, energía mínima total y módulo de volumen utilizando las ecuaciones de estado de Birch Murnaghan y de Vinet para  $U_{efe}$  y el estado magnético AF + - - + de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

$U_{efe}$ (eV)	BIRCH MURNAGHAN 1947			VINET 1987		
	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	E(eV)	BM(GPa)	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	E(eV)	BM(GPa)
0.0	10.30	-7.47025	153.42	10.31	-7.46986	148.60
1.0	10.57	-7.24626	90.26	10.51	-7.24624	99.11
2.0	10.42	-7.09738	235.12	10.40	-7.10325	314.05
3.0	10.24	-6.94985	304.57	10.28	-6.95055	315.53
4.0	10.40	-6.80828	198.39	10.40	-6.80819	196.30
4.3	10.37	-6.76865	197.68	10.38	-6.76846	194.28
5.0	10.35	-6.68867	195.24	10.35	-6.68839	191.31
6.0	10.29	-6.59420	200.12	10.29	-6.59410	198.95

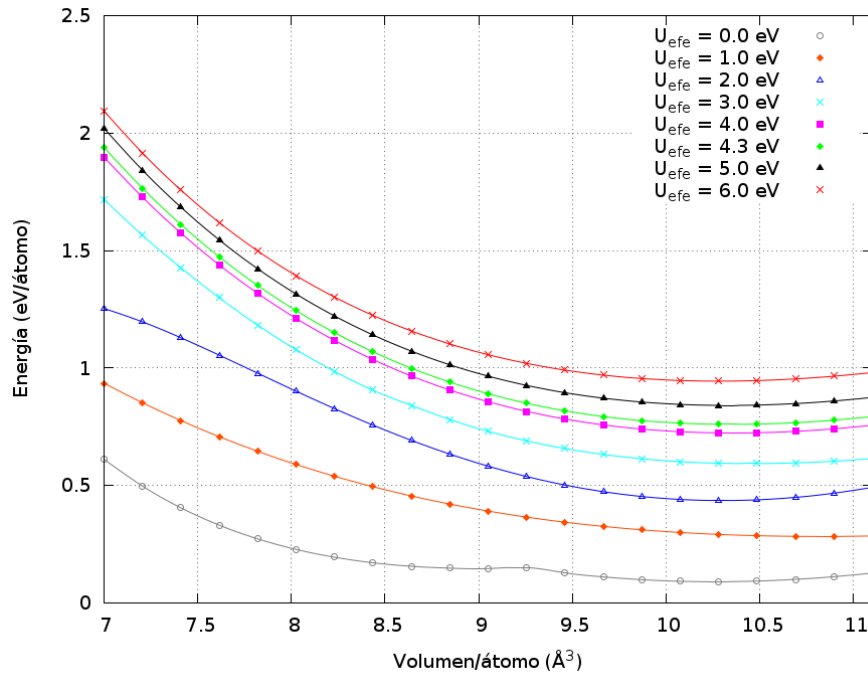


**Figura B2.** Volumen por átomo *versus* momento magnético asociada a los valores de  $U_{efe}$  y al estado magnético AF + - - +, con al método PBE +  $U$  de la celda primitiva romboédrica de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura B3.** a) PDOS asociado a  $U_{efe} = 4.3$  eV del volumen de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y al método PBE +  $U$  del estado magnético AF + - - +. b) PDOS acercamiento. El gap es de 1.77 eV.

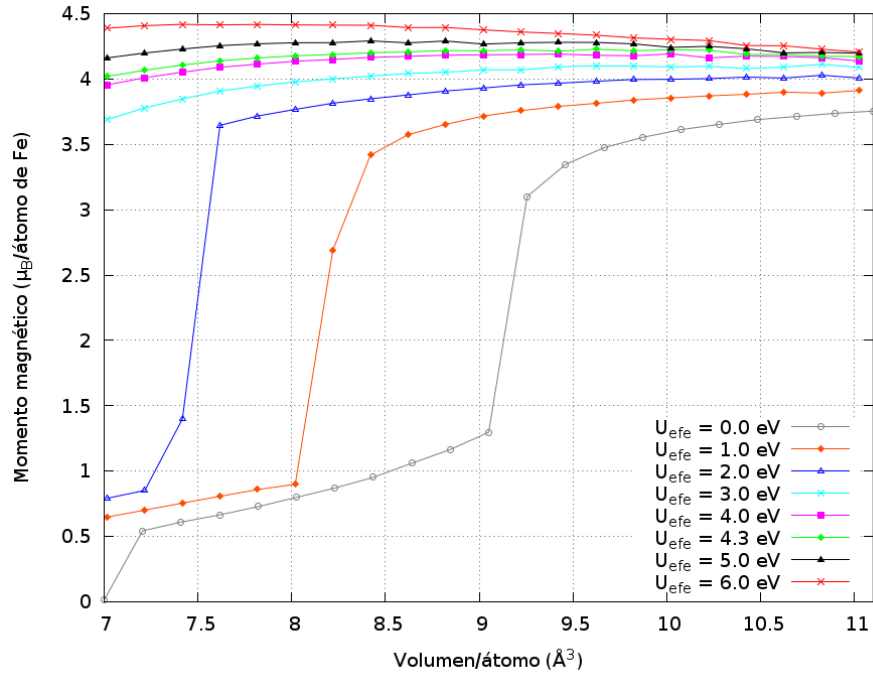
### Estado magnético AF + - - +



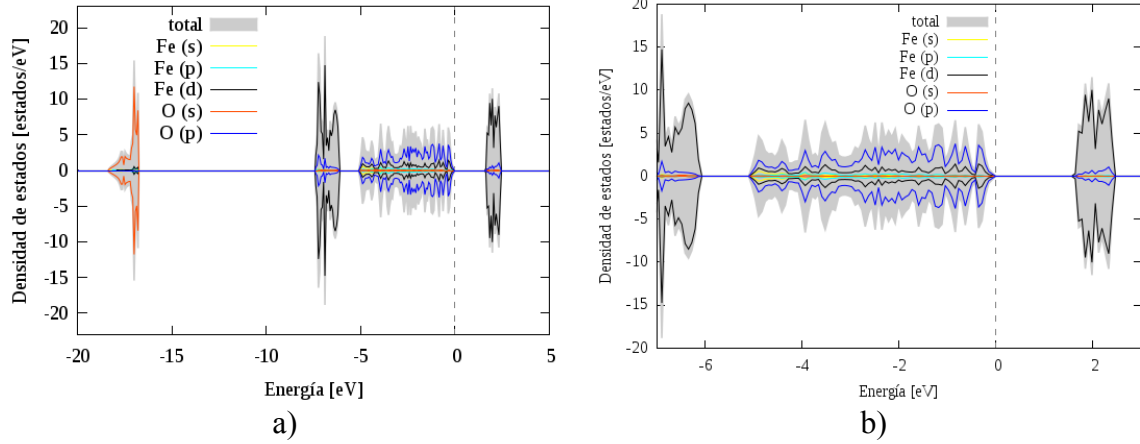
**Figura B4.** Volumen por átomo *versus* energía total asociada al estado magnético AF + - - + con el método PBE +  $U$  de la celda primitiva romboédrica de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabla B2.** Valores de volumen, energía mínima total y módulo de volumen utilizando las ecuaciones de estado de Birch Murnaghan y de Vinet para el  $U_{efe}$  y al estado magnético AF + - + - de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

$U_{efe}$ (eV)	BIRCH MURNAGHAN 1947			VINET 1987		
	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	E(eV)	BM(GPa)	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	E(eV)	BM(GPa)
0.0	10.23	-7.46498	172.27	10.23	-7.46495	171.40
1.0	10.82	-7.27229	96.78	10.61	-7.27088	135.94
2.0	10.30	-7.11933	300.71	10.34	-7.12552	375.49
3.0	10.37	-6.96395	219.50	10.37	-6.96440	224.77
4.0	10.36	-6.83167	217.57	10.36	-6.83197	221.01
4.3	10.35	-6.79496	214.73	10.35	-6.79514	216.68
5.0	10.33	-6.71421	209.26	10.33	-6.71423	209.38
6.0	10.28	-6.61095	202.07	10.28	-6.61086	201.08

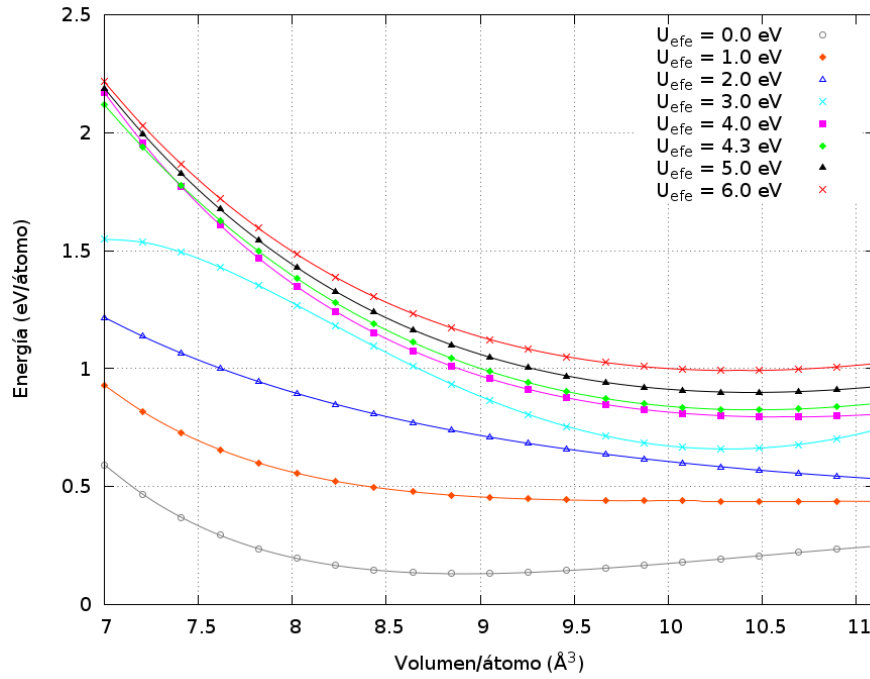


**Figura B5.** Volumen por átomo *versus* momento magnético asociado a los valores de  $U_{efe}$  y al estado magnético AF + - + - con el método PBE +  $U$  de la celda primitiva romboédrica de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura B6.** a) PDOS asociado a  $U_{efe} = 4.3$  eV del volumen de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y al método PBE +  $U$  del estado magnético AF + - + -. b) PDOS acercamiento. El gap es de 1.64 eV.

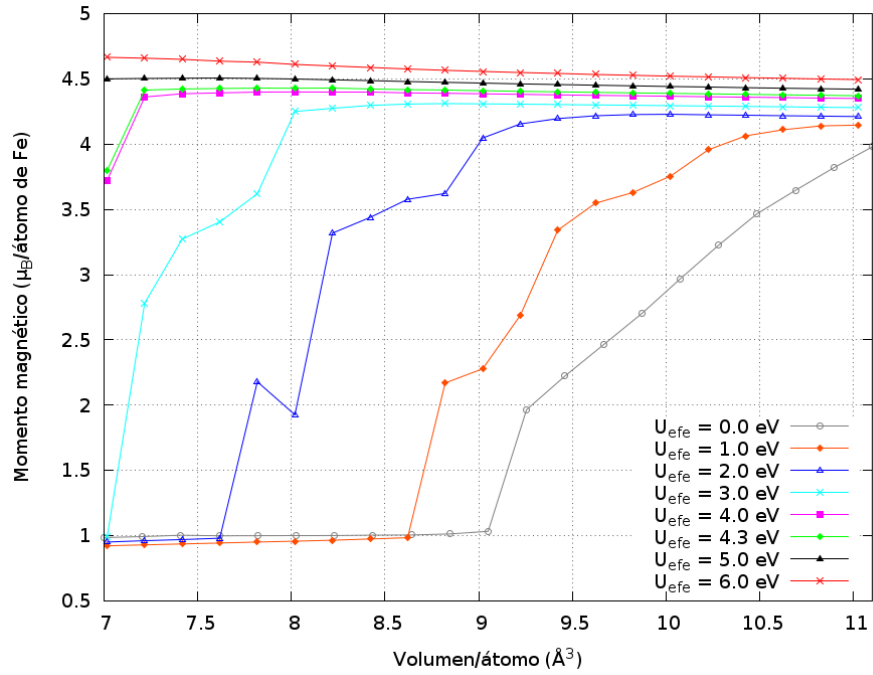
### Estado magnético FM



**Figura B7.** Volumen por átomo *versus* energía total asociada a  $U_{efe}$  y al estado magnético FM con el método PBE +  $U$  de la celda primitiva romboédrica de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

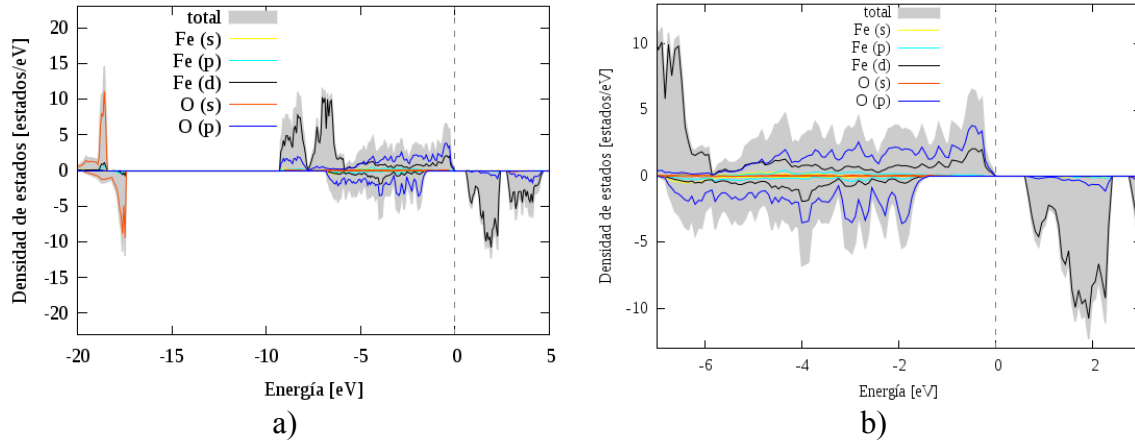
**Tabla B3.** Valores de volumen, energía mínima total y módulo de volumen utilizando las ecuaciones de estado de Birch Murnaghan y de Vinet para el  $U_{efe}$  y al estado magnético FM de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

$U_{efe}$ (eV)	BIRCH MURNAGHAN 1947			VINET 1987		
	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	E(eV)	BM(GPa)	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	E(eV)	BM(GPa)
0.0	8.92	-7.42499	162.31	8.94	-7.42424	154.25
1.0	10.34	-7.11647	0.71	19.41	-7.12947	0.00
2.0	21.18	-7.12727	0.50	31.71	-7.14617	0.05
3.0	10.31	-6.89573	435.33	10.41	-6.90350	554.61
4.0	10.61	-6.76025	169.82	10.62	-6.76007	164.95
4.3	10.46	-6.72979	231.65	10.46	-6.73013	235.28
5.0	10.45	-6.65586	206.65	10.45	-6.65583	205.81
6.0	10.37	-6.56357	206.13	10.37	-6.56354	205.58



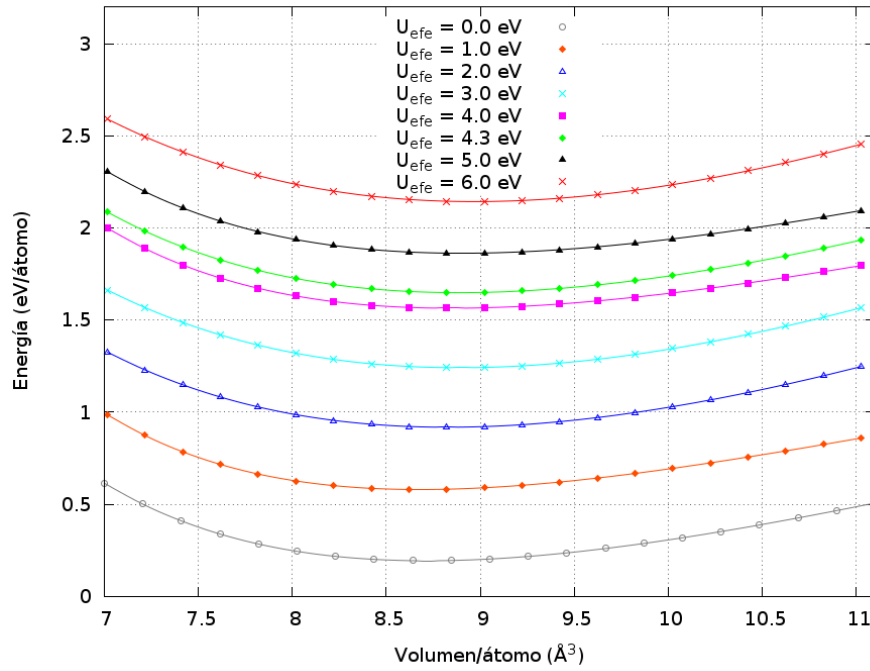
**Figura B8.** Volumen por átomo *versus* momento magnético asociado a los valores de  $U_{efe}$  y al estado magnético FM con el método PBE +  $U$  de la celda primitiva romboédrica de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.





**Figura B9.** a) PDOS asociado a  $U_{\text{efe}} = 4.3$  eV del volumen de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , y al método PBE +  $U$  del estado magnético FM. b) PDOS acercamiento.

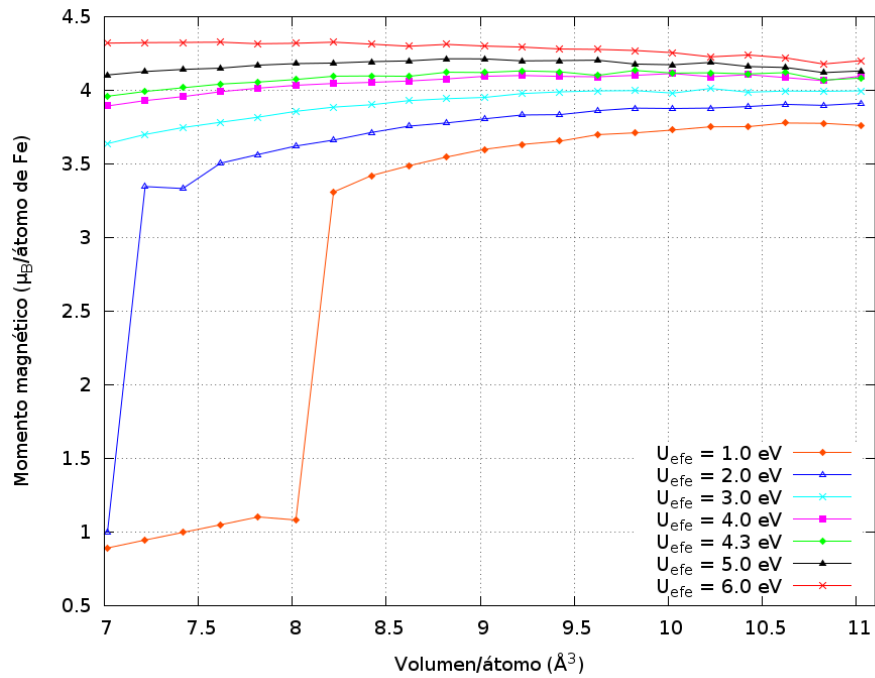
### Estado magnético NM



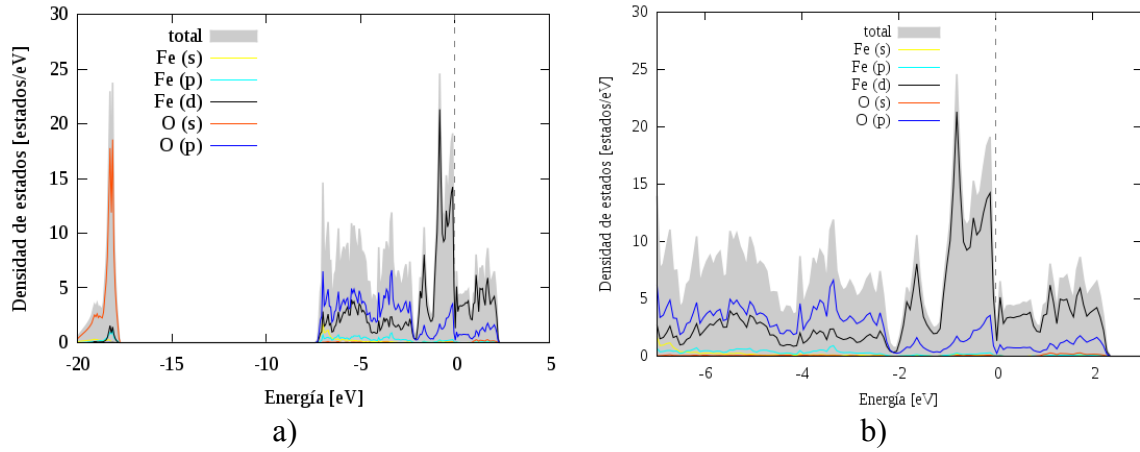
**Figura B10.** Volumen por átomo *versus* energía total asociada a los valores de  $U_{\text{efe}}$  y al estado magnético NM con el método PBE +  $U$  de la celda primitiva romboédrica de la  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

**Tabla B4.** Valores de volumen, energía mínima total y módulo de volumen utilizando las ecuaciones de estado de Birch Murnaghan y de Vinet para el estado magnético NM de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

NM1	BIRCH MURNAGHAN 1947			VINET 1987		
	V <sub>0</sub> (Å <sup>3</sup> )	E(eV)	BM(GPa)	V <sub>0</sub> (Å <sup>3</sup> )	E(eV)	BM(GPa)
U= 0.0 eV	8.90	-7.42365	162.52	8.93	-7.42282	153.4
U= 1.0 eV	8.70	-6.97467	237.53	8.70	-6.97492	239.1
U= 2.0 eV	8.85	-6.63651	251.22	8.86	-6.63648	250.3
U= 3.0 eV	8.91	-6.31360	254.08	8.93	-6.31350	252.0
U= 4.0 eV	8.87	-5.99055	213.02	8.87	-5.99084	215.0
U= 4.3 eV	8.91	-5.90622	238.39	8.91	-5.90635	239.1
U= 5.0 eV	8.93	-5.69223	213.26	8.92	-5.69251	215.2
U= 6.0 eV	8.99	-5.41206	256.95	9.01	-5.41193	254.3



**Figura B11.** Volumen por átomo *versus* momento magnético asociada a los valores de  $U_{efe}$  y al estado magnético NM con el método PBE +  $U$  de la celda primitiva romboédrica de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

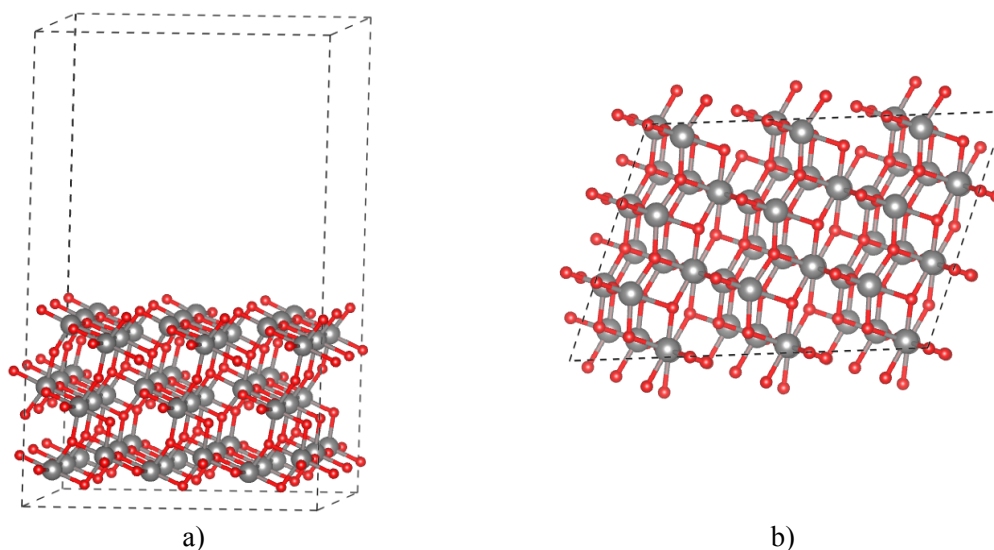


**Figura B12.** a) DOS asociada a  $U_{efe} = 4.3$  eV del volumen de la  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y al método PBE +  $U$  del estado magnético NM. b) PDOS acercamiento.

## Apéndice C. Adsorción de $\text{Au}_8$ sobre la superficie de $\text{TiO}_2$ (101) anatasa

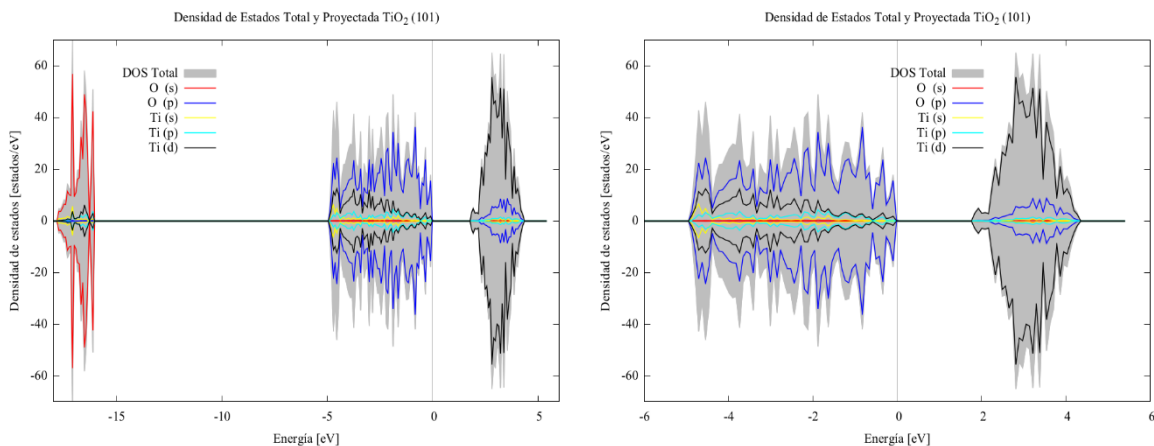
Esta sección, a partir de los resultados obtenidos en el grupo de trabajo, se contruyó la supercelda  $3 \times 3$  con 16 Å de vacío de la superficie de  $\text{TiO}_2$  (101) anatasa. La supercelda contiene 162 átomos: 54 de Ti y 108 de O (Figura C1).

Durante la optimización de la geometría se mantuvo fija la capa inferior (54 átomos). La separación entre los átomos del O más expuestos y los de Ti de la segunda capa es de 0.815 Å. La distancia de los átomos del O más expuestos y los de Ti de la cuarta capa es de 1.493 Å.

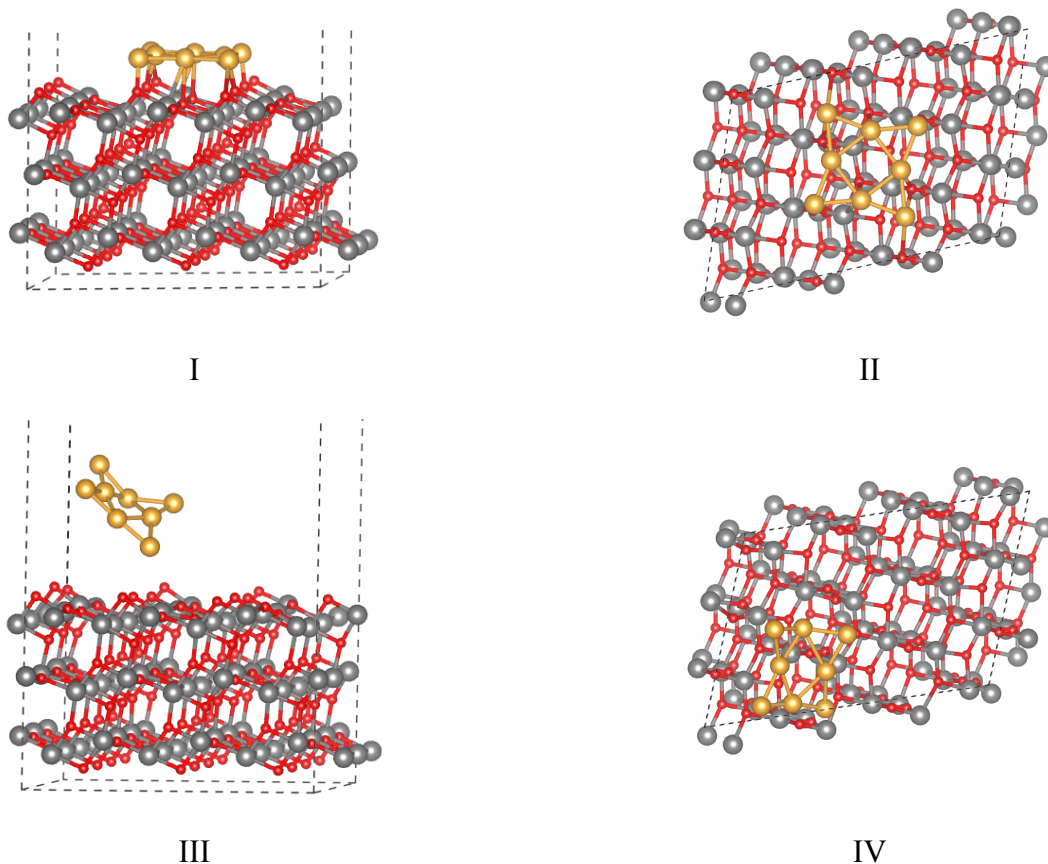


**Figura C1.** Superficie de  $\text{TiO}_2$  (101) anatasa. a) Vista lateral, y b) Vista superior de la supercelda  $3 \times 3$ .

La Figura C2 muestra la PDOS de la superficie de  $\text{TiO}_2$  (101) anatasa. Los estados localizados alrededor de -20 eV corresponden a estados O  $2s$ . La VB está constituida principalmente por estados O  $2p$  con una ligera hibridación con los estados Ti  $3d$  localizados al inicio de la VB. La CB está formada principalmente por estados Ti  $3d$ . Lo anterior significa que los oxígenos de la segunda y tercera capa también contribuyen a ensanchar la VB.



**Figura C2.** a) PDOS de la supercelda  $3 \times 3$  de la superficie de  $\text{TiO}_2$  (101) anatasa obtenida con el método PBE+  $U_{\text{efe}} = 5.5$  eV. b) PDOS acercamiento de la brecha de energía prohibida.



**Figura C3.** Adsorción del cúmulo de  $\text{Au}_8$  sobre la superficie  $\text{TiO}_2$  (101) fase anatasa en una supercelda  $3 \times 3$ . Vista superiores (figuras pares), I y II antes de la optimización, III y IV después de la optimización.

Para estudiar la adsorción de los cúmulos de  $\text{Au}_8$  sobre la superficie  $\text{TiO}_2$  (101) anatasa en una supercelda  $3 \times 3$ , se realizaron acercamientos con una distancia inicial de 2 Å en diferentes posiciones, sin embargo, sólo se presentó la adsorción en el modelo presentado en la Figura C3, en esta se observa la posición del cúmulo al inicio (I y II) y al final de la optimización (III y IV). La distancia del átomo de Au más cercano a la superficie después de la optimización es de 2.6 Å. La adsorción del cúmulo es a partir de la interacción atómica de un átomo de Au y uno de oxígeno de la superficie, presentando una energía de adsorción de -0.83 eV. Cabe mencionar que en la adsorción del cúmulo sobre la hematita, el cúmulo con todos sus átomos interactúa con la superficie, lo cual da como resultado una mayor energía de adsorción de -1.96 eV.

## 10. Referencias

1. Taylor, K.C., *Automobile Catalytic Converters*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, A. Crucq and A. Frennet, Editors. 1987, Elsevier. p. 97-116.
2. M., F.A.B.J., *Catalysis and automotive pollution control III*. Elsevier Science, Holanda, 1995: p. p. 939.
3. Swati Chaudhury, C.V., Kunal Ghosh, *Ab Initio Studies on Hematite Surface and the Adsorption of Phosphate*. Journal of Theoretical Chemistry, 2014. **2014**: p. 7.
4. T., K.A.a.P., *Fe adsorption on hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (0001) and magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (111) surfaces*. Journal of chemical physics, 2014. **141**: p. 134707.
5. P.Y., T.A.S.a.K., *Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles*. Prog. Cryst. Growth Charact. Mater, 2009. **55**: p. 22–45.
6. Mahmoudi M., S.I.a.I.M., *Recent advances in surface engineering of superparamagnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications*. Chem. Soc. 7, 2010. **S1-S27**.
7. Wang G., L.T., Luo Y., Zhao Y., Ren Z., Bai J. and Wang H., *Preparation of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene composite and its electrochemical performance as an anode material for lithium ion batteries*. J. Alloys Compd., 2011. **509**: p. L216-L220.
8. Singh J., S.M., Dutta J. and Dutta P.K., *Preparation and properties of hybrid monodispersed magnetic  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based chitosan nanocomposite film for industrial and biomedical applications*. Int. J. Biol. Macromol., 2011. **48**: p. 170-176.
9. Hassan M.F., G.Z., Chen Z. and Liu H.,  *$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as an anode material with capacity rise and high rate capability for lithium-ion batteries*, Mater. Res. Bull., 2011. **46**: p. 858-864.
10. M., G.A.K.a.G., *Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications*. Biomaterials, 2005. **26**: p. 3995-4021.
11. Waychunas G.A., K.C.S.a.B.J.F., *Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: Unique properties and contaminant scavenging mechanisms*. J. Nanopart. Res., 2005. **7**: p. 409-433.
12. N.N., N., *Iron Oxide Nanoadsorbents for Removal of Various Pollutants from Wastewater: An Overview*. In Application of Adsorbents for Water Pollution Control; Bentham Science Publishers: Sharjah, United Arab Emirates; 2012: p. 81-118.
13. Xu P., Z.G.M., Huang D.L., Feng C.L., Hu S., Zhao M.H., Lai C., Wei Z., Huang C. and Xie G.X., *Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review*. Sci. Total Environ., 2012. **424**: p. 1-10.
14. Tunega D., G.M.H., Haberhauer G., Totsched K.U. and Lischka H., *Model study on sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to goethite*. J. Colloid Interface Sci., 2009. **330**: p. 244-249.
15. Kiejna, A. and T. Pabisiak, *Surface properties of clean and Au or Pd covered hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (0001)*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2012. **24**(9): p. 095003.
16. Rollmann, G., et al., *First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite*. Physical Review B, 2004. **69**(16): p. 165107.
17. Arlt, T., et al., *High-pressure polymorphs of anatase TiO<sub>2</sub>*. Physical Review B, 2000. **61**(21): p. 14414-14419.
18. Aguilera-Granja F., M.-C.J.M., *Estudio de las propiedades electrónicas de cúmulos de Pd: un estudio comparativo usando distintas técnicas y aproximaciones* Revista Mexicana de Física, 2008. **54**(2): p. 149-161.
19. Shinohara T., S.T., and Taniyama T., Phys. Rev. Lett., 2003. **91**(197201).
20. Dzade N. Y., R.A.a.D.L.N.H., *A density functional theory study of the adsorption of benzene on hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Surfaces*. Journal of Minerals, 2014. **4**: p. 89-115.
21. Muhammad N. Huda, A.W., Yanfa Yan, Su-Huai Wei, and Mowafak M. Al Jassim, *Electronic, structural, and magnetic effects of 3 d transition metals in hematite*. Journal of Applied Physics 2010. **107**: p. 123712.

22. Haruta, M., *Catalysis of Gold Nanoparticles Deposited on Metal Oxides*. CATTECH, 2002. **6**(3): p. 102-115.
23. Haruta, M., *Size- and support-dependency in the catalysis of gold*. Catalysis Today, 1997. **36**(1): p. 153-166.
24. Huber H. , M.D.a.O.G.A., *A metal atom model for the oxidation of carbon monoxide to carbon dioxide. The gold atom-carbon monoxide-dioxygen reaction and the gold atom-carbon dioxide reaction*. Inorganic Chemistry, 1977. **16** p. 975-979.
25. Bamwenda, G.R., et al., *The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO<sub>2</sub> for CO oxidation*. Catalysis Letters, 1997. **44**(1-2): p. 83-87.
26. Haruta, M., *4 Catalysis and applications of gold nanoparticles*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, M.O. Masakazu Anpo and Y. Hiromi, Editors. 2003, Elsevier. p. 31-38.
27. S., M.Z.a.D., *Development of novel supported gold catalysts: A materials perspective*. Nano Res., 2011. **4**: p. 3-32.
28. Fiolhais C., N.F.a.M.M., *A primer in density functional theory*. Lecture notes in physics, Ed. Springer, 2003.
29. S., S.D., *Density functional theory. A practical introduction*. Georgia institute of technology, Janice a. Steckel. National energy technology laboratory. Wiley., 2009.
30. P. Perdew John, K.B., M. Ernzerhof, *Chemical Applications of Density-Functional Theory* American Chemical Society, 1996: p. 453.
31. López, S.I.S., *Adsorción de cúmulos de Au sobre  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Física Atómica Molecular Aplicada, abril 2014. **Universidad Autónoma Metropolitana** (Dr. Óscar Olvera Neria; Dr. Julián Cruz Borbolla): p. 32.
32. Chen, X.a.A.S., *Introduction: titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanomaterials*. Chem Rev, 2014. **114**(19): p. 9281-2.
33. M., G., *Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells*. Inorganic Chemistry, 2005. **44**(20): p. 6841-6851.
34. Gratzel, O.R.B.a.M., *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films*. Nature, 1991. **353**(6346): p. 737-740.
35. Han, S., et al., *Low-Temperature Synthesis of Highly Crystalline TiO<sub>2</sub> Nanocrystals and their Application to Photocatalysis*. Small, 2005. **1**(8-9): p. 812-816.
36. Xu, J., et al., *Synthesis of Gd-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles under mild condition and their photocatalytic activity*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009. **334**(1-3): p. 107-111.
37. Yang, T.-S., et al., *Effect of N<sub>2</sub> ion flux on the photocatalysis of nitrogen-doped titanium oxide films by electron-beam evaporation*. Applied Surface Science, 2006. **252**(10): p. 3729-3736.
38. Lijestrland M.H., L.I.M.-C.a.S.Y., *Sorption of humic materials onto inorganic surfaces for the mitigation of facilitated pollutant transport processes*. Water Sci. Technol., 1992. **26**: p. 1221-1228.
39. Rebhun M., K.R., Grossman L., Manka J. and Rav-Acha *Sorption of organics on clay and synthetic humic-clay complexes simulating aquifer processes*. Water Res., 1992. **26**: p. 79-84.
40. Sun, G., et al., *Performance of the Vienna ab initio simulation package (VASP) in chemical applications*. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2003. **624**(1-3): p. 37-45.
41. Gómez, F.R., *Estructura electrónica de la superficie TiO<sub>2</sub> (101) anatasa impurificada con Eu, Gd y Tb*. Física Atómica Molecular Aplicada, 2015. **Universidad Autónoma Metropolitana** (Dr. Óscar Olvera Neria; Dr. Alberto Rubio Ponce): p. 48.
42. Horn, M., F. Schwebdtfeger C, and P. Meagher E, *Refinement of the structure of anatase at several temperatures*, in *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 1972. p. 273.



43. Serapian A. S., B.J.M.a.B.F., *The shape of Au: gold leaf or gold nugget?* Department of Chemistry, Norwegian University of Science and Technology, London, Nanoscale, 2013. **5**: p. 6445.
44. Monkhorst, H.J.a.P., J. D., *Special points for Brillouin-zone integrations*. Phys. Rev. B 1976. **13**: p. 5188-5192.
45. Vinet, P., et al., *Temperature effects on the universal equation of state of solids*. Physical Review B, 1987. **35**(4): p. 1945-1953.
46. Murnaghan, F.D., *The Compressibility of Media under Extreme Pressures*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1944. **30**(9): p. 244-247.
47. Birch, F., *Finite Elastic Strain of Cubic Crystals*. Physical Review, 1947. **71**(11): p. 809-824.
48. Poirier, J.P. and A. Tarantola, *A logarithmic equation of state*. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1998. **109**(1-2): p. 1-8.
49. B., P.L.a.H.S., *Crystal structures of hematite and corundum*. Journal of the American Chemical Society, 1925. **47**: p. 781-790.
50. Akimoto, Y.S.a.S., J. Appl. Phys., 1979. **50**(5285).
51. G.K. Rozenberg, L.S.D., M.P. Pasternak, O. Naaman, and a.R.A. T. LeBihan, Phys. Rev. B 2002. **65**(064112).
52. Olson M., C.S., Varganov S., Piecuch P., Gordon M., Kowalski K., Metiu H., and Kucharski A., *Where Does the Planar-to-Nonplanar Turnover Occur in Small Gold Clusters?* Iowa State UniVersity, 2004.
53. B., P.L.a.H.S., *The Structure of Hematite*. Journal of the American Chemical Society, 1925. **47**(1011240): p. 781-790.
54. H., Z.W., *Untersuchungen ueber die Kristallstruktur von Sesquioxyden und Verbindungen ABO<sub>3</sub>*. Skrifter utgitt av det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo 1: Matematisk-Naturvidenskapelig Klasse, 1928. **1011267**: p. 1-165.
55. Sholl, D.S., *Density functional theory. A practical introduction*. Georgia institute of technology, Janice a. Steckel. National energy technology laboratory. Wiley., 2009.